

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова

До недавнего времени считали, что фенилацетилен не активен в реакции полимеризации [1]. В результате применения катализаторов Циглера были получены полимеры фенилацетилена с выходом 20—50% [2].

Нами проведено исследование полимеризации фенилацетилена под давлением. Когда работа была близка к завершению, в печати появилось сообщение Берлина, Блюменфельда и др., касающееся полимеризации фенилацетилена и свойств полученных полимеров [3]. Авторы осуществили полимеризацию фенилацетилена без применения инициаторов при 150—400° и получили полимеры с удельной вязкостью 0,08—0,13 (2,5%-ный раствор в бензоле) и выходом 20—33% при 6-часовой продолжительности опытов.

Применение высокого давления в наших опытах было вызвано тем, что полимеризация фенилацетилена в запаянных стеклянных ампулах, как нами было установлено, протекает крайне медленно при температурах порядка 110—120°, с образованием низкомолекулярного полимера. Исследование полимеризации фенилацетилена под давлением проводилось нами как термически, так и в присутствии различных инициаторов. Результаты опытов приведены в таблице.

Под давлением 6000 ат уже при 110° полимеризация протекает со значительной скоростью: через 1,5 часа образуется полимер с выходом 39% (после пересаживания) и молекулярным весом 1170. При 120° за 6 час. выход достигает 67%; в обоих случаях получен оранжево-красный хрупкий продукт, который после пересаживания имеет вид желтого порошка. Дальнейшее нагревание продукта полимеризации до 200° привело к получению коричневого продукта.

Необходимо отметить, что в опытах при 120° с быстрым повышением температуры реакционной смеси до 120° (около 30 мин.) полимеризация под давлением 6000 ат протекает с такой скоростью, что продукт обугливается. При медленном повышении температуры (1—1,5 часа) полимеризация в тех же условиях протекает нормально. Под давлением 1000 ат выход полифенилацетилена за 6 час. при 120° составляет 26,3%; при 150° в этих условиях фенилацетилен полностью полимеризуется до твердого продукта. При 80° в присутствии инициаторов (перекись бензоила, динитрил азoisомасляной кислоты) выход полимера не превышает 12—13% за 6 час.

Молекулярный вес полифенилацетилена, полученного под давлением в различных условиях, колеблется в узких пределах — 1000—1200. Многократным пересаживанием удается выделить фракцию с молекулярным весом 1700. Полимеризация фенилацетилена при более низких температурах осуществлена нами в присутствии комплексного катализатора $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4$, однако это не дало выигрыша ни в отношении глубины, ни в отношении степени полимеризации.

Результаты полимеризации фенилацетилена под давлением

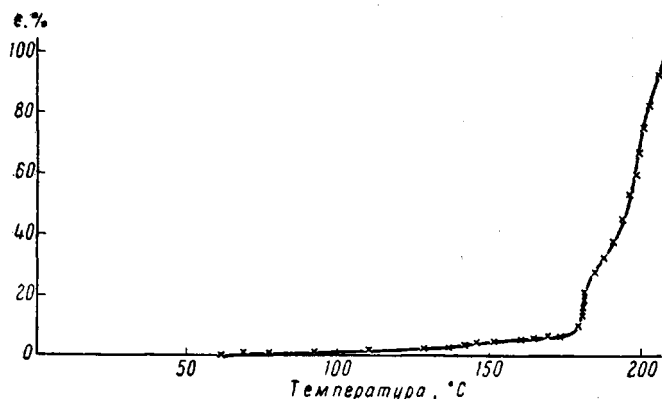
Условия опыта				Продукты полимеризации				
инициатор ¹ (мол. %)	давление, ат	температура, °С	продолжительность, часы	внешний вид		выход пересанденного полимера, вес. %	мол. вес. средний	уд. вязкость 2,5%-ного раствора в бензоле
				неочищенного полимера	пересанденного полимера			
ПТВ (1)	1	120	13	Темно-красное масло	Желтый порошок	6	600	—
ПТВ (1)	6000	120	6	Твердый оранжево-красный	То же	66,4	1056	—
Без инициатора	6000	120	6	То же	» »	67,1	1032	0,09
То же	6000	130	6	Обуглился	—	—	—	—
» »	6000	110	6	Твердый оранжево-красный	Желтый порошок	55,5	1170	0,1
» »	6000	100	6	Темно-красное густое масло	То же	14,0	1170	—
» »	6000	110	1,5	То же	» »	39,0	982	0,09
» »	6000	120	1	» »	» »	38,0	1208	—
» »	6000	120	1	Твердый оранжево-красный	» »	64,2	1020	—
» »	6000	180	2	Твердый коричневый	» »	68,8	1000	0,09
» »	6000	200	6	Темно-красное масло	» »	13	1070	—
ПБ (0,3)	6000	80	6	То же	» »	12	—	—
АДН (0,3)	6000	80	6	» »	» »	3	—	—
(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ В (1)	1	70	6	» »	» »	3	—	—
Без инициатора	1000	120	6	Темно-красная густая масса	» »	26,3	990	0,99
То же	1000	150	6	Твердый оранжево-красный	» »	60,3	932	0,08
(C ₂ H ₅) ₃ Al (3,5) + TiCl ₄ (1,7)	1	70	6	Светло-коричневый твердый	Оранжевый порошок	7,5	465	—
(C ₂ H ₅) ₃ Al (3,5) + TiCl ₄ (1,2) (в 25 мл гептана) ²	1	30—70	6	То же	То же	30	650	0,05

¹ ПТВ — перекись третичного бутила; ПБ — перекись бензоила; АДН — динитрил азоизомасляной кислоты.

² На 5 г мономера.

Полимеризация ацетиленовых соединений под давлением

Для полимеров, полученных под давлением, сняты термомеханические кривые; одна из них представлена на рисунке.



Термомеханическая кривая образца полимера фенилацетилена, полученного под давлением при 120° без применения инициатора (нагрузка 100 г на пуансон диаметром 4 мм)

Экспериментальная часть

Фенилацетилен был приготовлен из α , β -дибромстирола [4]; т. кип. 55°/35 мм, n_D^{20} 1,5497, d_4^{20} 0,9300. Исследование полимеризации под давлением проводили с применением свинцовых ампул, в которые мономер фенилацетилена перегоняли в токе азота непосредственно перед опытом. Заполненные ампулы помещали в реактор, соединенный с гидрокompрессором. После создания давления включался обогрев. Продолжительность нагревания реактора до заданной температуры составляла 1—1,5 часа. Опыты без применения давления проводили в запаянных стеклянных ампулах в случае иницирования перекисью и в стеклянном реакторе с мешалкой в присутствии комплексного катализатора.

Полимеры очищали пересаживанием из бензола метиловым спиртом и затем сушили до постоянного веса при 50° в вакууме. Молекулярный вес определяли криоскопическим методом в бензоле. Вязкость 2,5%-ных растворов полимеров в бензоле измеряли вискозиметром Оствальда при 20°. Термомеханические кривые снимали на приборе Цетлина [5]. Найденный элементарный состав полимеров соответствует вычисленному (считая на осново-моль).

Выводы

Исследовалась полимеризация фенилацетилена под давлением 1000—6000 ат при 80—200° и без применения давления при 70—120°.

Получены растворимые окрашенные полимеры с коэффициентом полимеризации 10—12 и определены их термомеханические свойства.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Doak, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4681, 1950.
2. «Montecantini», Белг. пат. 546151, 1956.
3. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд и др., Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
4. H. Fieselmann, K. Sasse, Chem. Ber., 89, 1775, 1956.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилови др., Заводск. лаборатория, 22, 352, 1956.

STUDIES OF THE POLYMERIZATION UNDER PRESSURE OF ACETYLENIC COMPOUNDS. I. POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE

V. V. Korshak, A. M. Polyakova, M. D. Suchkova

Summary

The polymerization of phenylacetylene under pressures of 1000—6000 atm. and at various temperatures has been investigated. Polymers have been obtained and their properties have been determined.