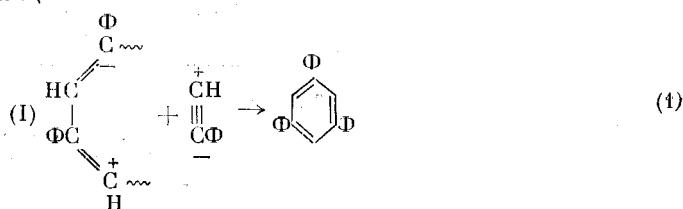


## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОПРЯЖЕННОЙ СВЯЗЬЮ

## II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

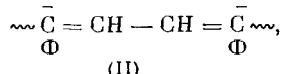
*П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова*

При термической полимеризации фенилацетилена в условиях теплового равновесия ( $130-180^\circ$  и диаметр сосуда  $d_c = 9\text{ мм}$ ) [1] образуется легко растворимый красный полимер со средним молекулярным весом  $M = 600-650$ . Изучение распределения полимеров по молекулярным весам показало, что максимальная длина цепи полимерной молекулы фенилацетилена не превышает в любых условиях полимеризации 16–17 мономерных звеньев. Выделенная фракция с минимальным молекулярным весом, равным 306, представляет, как было установлено [1], строго индивидуальное вещество — симметричный трифенилбензол с чёткой т. пл.  $171^\circ$ . Очевидно, его образование в реакции



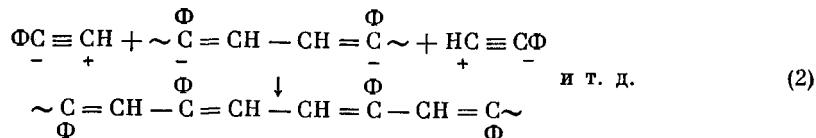
возможной в том случае, если пространственная структура начального центра полимеризации — бирадикала димера (I) — соответствует структуре бензола, однозначно доказывает структуру бирадикала как структуру с независимым сопряжением в углеродной цепи ( $C=C-C=C$ ), следовательно, и тот факт, что активирование и полимеризация фенилацетилена должны протекать с участием «стирольной» пары  $\pi$ -электронов молекулы фенилацетилена. Вследствие этого сопряжение свободного электрона с фенильной группой осуществляется только на одном крае бирадикала; другой край представляет собой нормальный активный эгиленовый радикал [энергия диссоциации связи  $D(H_2C : CH - H) = 104 \text{ ккал/моль}$ ], свободный электрон которого вне плоскости сопряжения углеродной цепи. Выход трифенилбензола достигает 25—27 %. Можно, следовательно, считать, что реакция (1) представляет самостоятельный процесс при термической полимеризации фенилацетилена, единственным продуктом которого является тример — трифенилбензол.

Другой формой начального центра полимеризации является симметричная структура бирадикала

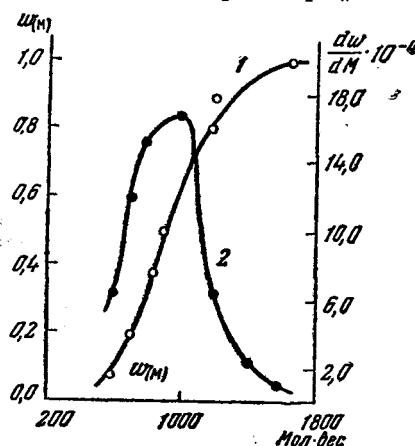


образование которой связано с выигрышем энергии сопряжения и повышенным тепловым эффектом (по сравнению с несимметричной структурой

I) на величину термохимического эффекта сопряжения в бензильном радикале. Рост полимерной цепи, исключающей образование тримера, может, очевидно, осуществляться или рекомбинационным механизмом бирадикала II или, что более вероятно, одновременным ростом цепи по концам бирадикала



Правильная последовательность присоединения определяется знаком заряда на концах цепи и дипольным моментом мономолекулы (равным 0,80 D). Именно этим и обусловливается присутствие в полимере только симметричной формы трифенилбензола. В предыдущем сообщении [1]



были приведены результаты изучения фракционного состава полифенилацетилена, полученного в условиях теплового равновесия. Фракции с молекулярным весом ниже 600 (исключая трифенилбензол) не обнаружено. На рис. 1 даны интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярным весам этого полимера, показывающие, что

Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по молекулярным весам полимера фенилацетилена, полученного при 150°.  
w<sub>(M)</sub> — весовая доля полимера с мол. весом, равным и меньше данного M

длина молекулярной цепи ( $\lambda$ )<sup>\*</sup> полифенилацетилена не содержит меньше 6 и редко превышает 13—14 мономерных звеньев. Это обстоятельство вряд ли можно объяснить только падением активности радикала с ростом цепи сопряженных связей, так как такой же результат получен в нашей лаборатории М. И. Пугиной при полимеризации циклогексилацетилена. Существует, следовательно, такой механизм обрыва цепи, который не реализуется, если  $\lambda < 6$  звеньев и всегда приводит к стабилизации цепи, если  $\gamma \geq 17$ . Мы полагаем, что таким механизмом может быть процесс самонасыщения, т. е. мономолекулярный обрыв методом циклизации.

**Применение электронного парамагнитного резонанса к изучению свойств полимеров.** Рост молекулярной цепи по реакции (2) приводит к полимерной молекуле со сплошным сопряжением связей. Свободные электроны бирадикала могут быть сопряжены с концевыми фенильными группами или, если их плоскости сопряжения окажутся повернутыми и совпадают с плоскостью сопряжения углеродной цепи, свободные  $\pi$ -электроны бирадикала оказываются в сопряжении со всей сопряженной системой связей полимерной молекулы. В том и другом случае радикалу присущи парамагнитные свойства, обнаруживаемые по спектрам ЭПР [2]. Спектры ЭПР измеряли при помощи прибора, чувствительность которого составляла  $\sim 1 \cdot 10^{16}$  парамагнитных частиц на грамм вещества.

Содержание парамагнитных частиц в изучаемых образцах полимеров определяли сравнением со стандартными образцами дифенилпикрилгидразина.

В табл. 1 дано влияние температуры на свойства образующихся полимеров и влияние нагревания при различной температуре на свойства полимера с мол. весом 1200, а в табл. 2 показан фракционный состав на-

Таблица 1

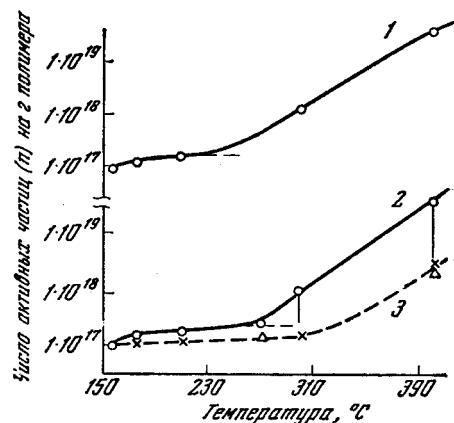
## Влияние температуры на свойства полимеров

Влияние температуры полимеризации				Влияние нагревания полимера на ЭПР; фракции с $M = 1200$ , т. пл. 230–235°					
условия по- лимеризации	окраска полимера	мол. вес, $\bar{M}$	ЭПР	условия нагревания		окраска полимера	раствори- мость в бен- зole		
				°C	время, часы				
156	10,0	Светло-красная	640	1·10 <sup>17</sup>	156	—	Светло-желтая	+	1·10 <sup>17</sup>
176	1,5	Красная	600	2·10 <sup>17</sup>	176	1,5	Желтая	+	5·10 <sup>17</sup>
210	1,5	Темно-крас- ная	—	3·10 <sup>17</sup>	210	1,5	Темно-жел- тая	+	6·10 <sup>17</sup>
300	1,5	Темно-ко- ричневая	450	1,5·10 <sup>18</sup>	300	1,5	Коричневая	+	2·10 <sup>18</sup>
400	1,5	Черная	400	3·10 <sup>19</sup>	400	1,5	Темно-ко- ричневая	+	8,6·10 <sup>19</sup>

Примечание: Измерения ЭПР производили у образцов, не соприкасавшихся ни с воздухом, ни с растворителем.

гретого при 300–400° в течение 1,5 часа полимера с исходным мол. весом 650 и характеризуемого распределением, данным на рис. 1. Полученные результаты указывают прежде всего на большую устойчивость полимерной молекулы (табл. 1) при температуре реакции ниже 250°, когда длина цепи  $\lambda$ , равная 16–17 звеньям, и  $\bar{M} = 650$  достигают максимально возможных при термической полимеризации значений. При температуре реакции  $> 250^{\circ}$  свойства полимера меняются, молекулярный вес падает, т. е. происходит существенное преобразование процесса, сущность которого иллюстрируется второй серией опытов табл. 1 и данными табл. 2. Высокие температуры реакции или нагревания вызывают деполимеризацию готового полимера, сопровождающуюся выделением жидкой фазы, содержащей бензол, и образование полимеризацией при температуре  $\geq 300^{\circ}$

Рис. 2. Изменение содержания парамагнитных частиц в зависимости от температуры полимеризации — 1 и температуры нагревания готового полимера — 2; 3 — содержание активных частиц после растворения полимера в бензole и ацетоне



продукта с постоянным мол. весом  $\approx 400$  и интенсивным сигналом ЭПР (рис. 2 и табл. 1). Исходный полимер обнаруживает неисчезающий во времени сигнал ЭПР и содержит  $\sim 10^{17}/\text{с}$  парамагнитных частиц. Повышение температуры опыта до  $\sim 250^{\circ}$  почти не меняет содержания парамагнитных частиц (кривая 1 рис. 2), но затем содержание их быстро растет. Очевидно, что повышение содержания парамагнитных частиц при высоких температурах полимеризации или нагревания готового полимера связано с явлением деструкции (табл. 1 и 2 серия опытов) и образованием нового темноокрашенного продукта распада с мол. весом  $\approx 400$  и высокой

концентрацией парамагнитных частиц  $n \approx 8,5 \cdot 10^{19}/\text{г}$  (кривая 2, рис. 2). Пунктириная кривая 3 показывает изменение содержания активных частиц после растворения образцов в бензоле и ацетоне.

Спектры ЭПР во всех образцах представляют собой, как и для стандарта (дифенилпикрилгидразина) узкий, одиночный синглет без сверхтонкой структуры. Известен ряд данных [3], показывающих, что одиночный синглет без сверхтонкой структуры характерен для радикалов с большой степенью внутримолекулярной делокализации свободного электрона по цепи сопряженных связей. Исходя из наблюдавшихся интенсивностей сигналов ЭПР и их изменений с соответствующими изменениями молекулярных весов полимеров (табл. 1), можно принять, что в изученных нами образцах содержится от 0,01 до 10% высокомолекулярных соединений, содержащих группы с неспаренным электроном с высокой степенью внутримолекулярной делокализации. Этот взгляд противоположен высказанному в литературе представлению, что в полимерах фенилацегилена «каждой молекуле присуща некоторая степень ненасыщенности» [4]. Это представление противоречит ряду описанных выше фактов и, как нам кажется, лишено конкретного физического смысла.

Для иллюстрации влияния высоких температур на состояние и свойства полимеров и направление их превращения в табл. 3 показаны изменения максимальных молекулярных весов  $M_m$  (фракционирование), температуры плавления и содержания парамагнитных частиц в зависимости от температуры опыта. Оказывается, что изменение  $M_m$  (и других характеристик) проходит через минимум. При температуре  $\geq 450^\circ$  возникает новый, отличный по свойствам, полимер с повышенным молекулярным весом и резко повышенной температурой плавления ( $350^\circ$ ). Дальнейшее повышение температуры (выше  $\geq 500^\circ$ ) вызывает явно выраженный процесс обугливания, сопровождающийся новым повышением сигналов ЭПР. В соответствии с современными представлениями [5] процесс

Таблица 3  
Влияние температуры на свойства полимера

Температура опыта, $^\circ\text{C}$	$M_m$	Т. пл., $^\circ\text{C}$	ЭПР, $n/\text{г}$	Растворимость в ацетоне
156	1200	230—235	$1 \cdot 10^{17}$	Растворим
210	1100	230—235	$3 \cdot 10^{17}$	То же
300	600	200—204	$1,5 \cdot 10^{18}$	» »
400	500	150—155	$3 \cdot 10^{19}$	» »
450	700	335—350	$5,1 \cdot 10^{19}$	Не растворим
500	700	—	$2,5 \cdot 10^{20}$	Обугливание

углеобразования складывается из последовательного ряда реакций — деструкции, циклизации и дегидроконденсации (при пиролизе тяжелых углеводородов), ведущих к образованию угольного вещества как промежуточного углеобразующего материала. Очевидно, что описанное изменение состояния полимеризующейся системы и свойств полимеров фенилацегилена под влиянием температуры (от 156 до  $500^\circ$ ) полностью воспроизводит процесс углеобразования. Возникающий при температуре  $\geq 400^\circ$  продукт с  $M = 400$  и  $n = 8,5 \cdot 10^{19}/\text{г}$  представляет собой, вероятно, объемную структуру конденсированных ароматических ядер с возмож-

ными боковыми группами радикального характера. Рост молекулярного веса при температуре  $\geq 450^\circ$  явился, очевидно, результатом конденсации этого промежуточного углеобразующего вещества.

### Выводы

1. Показано, что термическая полимеризация фенилацетилена протекает по двум независимым путям с образованием различных веществ.

2. Установлено, что полимеры фенилацетилена дают неисчезающий во времени спектр ЭПР. У всех образцов наблюдается узкий одиночный синглет без сверхтонкой структуры. Появление сигналов ЭПР вызывается присутствием радикалов с высокой степенью внутримолекулярной делокализации свободного электрона по цепи сопряженных связей.

3. При исследовании фракционного состава полимера обнаружено, что цепь никогда не содержит меньше 6 и редко больше 13—14 мономерных звеньев. Этот результат приводит к выводу, что, наряду с затуханием активности радикала с ростом цепи сопряженной системы связей, существует мономолекулярный обрыв (растущей бирадикальной цепи) методом циклизации, реализующейся только при условии, если  $\lambda \geq 6$  звеньев.

4. Показано, что рост интенсивности сигналов ЭПР при повышении температуры полимеризации вызывается появлением радикалов в результате сложного процесса деструкции полимера и последующего углеобразования.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14 XI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Шантарович, И. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
2. Н. F. Намека, J. Chem. Phys., 31, 315, 1959; Y. Matsunaga, Canad. J. Chem., 37, 1003, 1959.
3. R. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, 9, 316, 1954.
4. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзаатиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
5. С. Н. Обядчиков, Механизм и химизм катализитического крекинга, М.—Л., 1946.

### POLYMERIZATION KINETICS OF HYDROCARBONS WITH CONJUGATED BONDS. II. POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE AND THE PARAMAGNETIC PROPERTIES OF THE POLYMERS

*P. S. Shantarovich, I. A. Shlyapnikova*

#### S u m m a r y

The products of the thermal polymerization of phenylacetylene have been investigated. The polymer has a chain length of 6—17 monomer units. All specimens exhibit durable EMR spectra in the form of a narrow lone singlet without hyperfine structure. With elevation of temperature the mean molecular weight of the polymer falls and the EMR signal increases. At temperatures of 400—450° carbonization takes place, accompanied by a sharp increase in the EMR signal to  $10^{10}$ — $10^{20}$  active particles per gram.