

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ
С СОПРЯЖЕННОЙ СВЯЗЬЮ

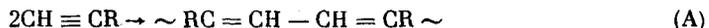
I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова

Синтез полимеров со сплошь сопряженной системой связей представляет практический и теоретический интерес. В сопряженной системе связей π -электроны способны беспрепятственно передвигаться вдоль плоской структуры молекулы. Подобное состояние обуславливает повышенную прочность связи (C — C) и повышенную термостойкость полимерных соединений, что представляется практически важным следствием сопряжения.

Сопряжение свободных электронов в растущей бирадикальной диеновой цепи создает возможность образования полимерных цепей со сплошным сопряжением связей, содержащих на концах открытые группы, основное состояние которых было бы парамагнитным.

Полимеризация фенилацетилена (ФА) является одним из возможных процессов, ведущих к образованию полимеров со сплошь сопряженной системой связей. Чисто тепловое инициирование [1] осуществляется, очевидно, в двойном столкновении



с образованием димера и является как раз той возможностью, которая обеспечивает возникновение радикального состояния на концах удвоенной молекулы и, возможно, равновероятный рост по ее концам. Поэтому изучение условий образования полимеров со сплошь сопряженной системой связей, их физико-химических свойств и реакционной способности представляется нам важным направлением в химии полимеров.

В предварительных опытах нами было установлено, что тепловая полимеризация ФА всегда заканчивается взрывом, если процесс протекает в широких ампулах ($d_c > 20$ мм) при 150° . При $d_c < 20$ мм реакция может быть осуществлена в условиях теплового равновесия.

В предлагаемой работе описывается кинетика изотермической полимеризации ФА. Условия теплового автокатализа и взрыва в полимеризации будут даны в отдельном сообщении.

Полимеризация фенилацетилена в условиях теплового равновесия. Установлено, что при $d_c \leq 9,0$ мм и $t_n < 180^\circ$ полимеризация ФА протекает в условиях теплового равновесия, когда теплоприход равен теплоотводу. В табл. 1 приведены результаты измерений выходов полимера в условиях теплового равновесия. Величина $x/(a-x)$, вычисленная для трех температур, отложена на рис. 1 в зависимости от времени. Из наклона прямых (для $t_n^0 = 136, 156, 176^\circ$) определены константы реакции второго порядка. Из соотношения $k_{T_1}/k_{T_2} = k_{T_2}/k_{T_3}$ находим энергию активации для тепловой полимеризации, равную $E_m = 33,7 \pm 0,5$ ккал/моль. При большой глубине превращения константа скорости заметно растет, что, очевидно, связано с существенным изменением вязкости среды (пунктир на рис. 1).

Таблица 1
Кинетика тепловой полимеризации фенилацетилен в массе
($d_c = 9$ мм)

Время, мин.	Навеска ФА, г	Выход полимера, г	k , мл/моль сек (среднее)	Время, мин.	Навеска ФА, г	Выход полимера, г	k , мл/моль сек (среднее)
$t_H = 136^\circ$				$t_H = 156^\circ$			
100	1,3258	0,1234	0,0017	480	1,3287	1,0050	0,010
30	1,3122	0,3039		630	1,2400	1,0420	
480	1,1539	0,4870		900	1,1730	1,0540	
$t_H = 156^\circ$				$t_H = 176^\circ$			
50	1,5328	0,3068	0,010	60	0,828	0,515	0,0562
110	1,1984	0,4623		180	1,1520	0,9670	
210	1,4149	0,7938		300	0,855	0,7578	
300	1,3299	0,8166					

Тепловая полимеризация фенилацетилен в растворе. В качестве растворителя были выбраны инертный нормальный нонан и циклогексадиен; предполагали, что последний войдет в состав конечного продукта. Было установлено, что уже небольшая добавка (при $d_c = 15$ мм и $t_H = 176^\circ$) растворителя

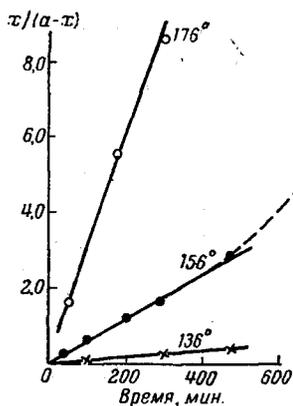


Рис. 1. Закон реакции второго порядка для полимеризации фенилацетилен в массе в условиях теплового равновесия

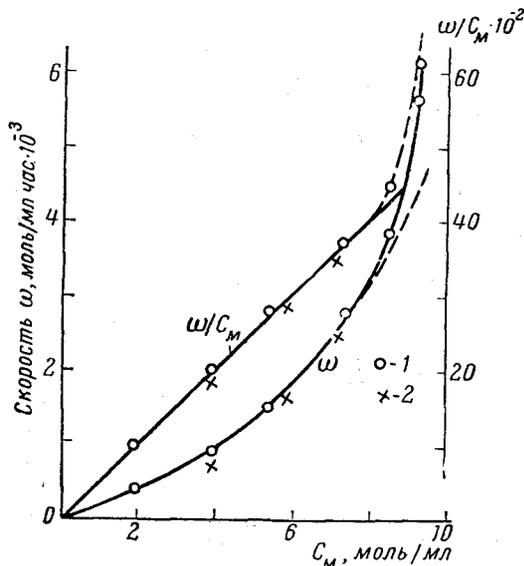


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации фенилацетилен от его концентрации в нонане (1) и циклогексадиене (2) при 176°

(5%) к фенилацетилену устраняет саморазогрев реагирующей массы.

В табл. 2 приведены результаты наблюдений временного хода полимеризации в растворе при постоянной концентрации или постоянном времени и различном содержании мономера в растворе для двух температур и двух растворителей различной природы. Изменение условий реакции не меняет ее порядка.

На рис. 2 показана найденная зависимость скорости ω реакции и величина ω/C_m от начальной концентрации C_m мономера в растворе. Кривые, полученные для растворов в нонане и циклогексадиене, показывают, что скорость реакции в обоих случаях пропорциональна концентрации мономера в степени выше первой ($n > 1$). Из линейной

зависимости величины ω/C_M от C_M находим $n=2,0$, т. е. $w = kC_M^2$. Этот вывод подтверждает результат, полученный выше. Второй порядок реакции, строго выполняющийся при всех разбавлениях, нарушается в области концентраций выше 0,95, где константа скорости растет от $k=0,024$ (в нонане) до $k=0,052$ (в массе). Оказывается, константа скорости тепловой полимеризации меняется; она зависит от природы растворителя [для ФА $k_{\Phi} = 0,052$ мл/моль сек, для циклогексадиена $k_{\text{ц}} = 0,024$ мл/моль сек, для нонана $k_{\text{н}} = 0,02$ мл/моль сек, для нонана и циклогексадиена константы почти совпадают]. Заметим, что энергия активации тепловой полимеризации, определенная из скорости полимеризации в массе ($E_M = 33,7$ ккал/моль) и в растворах ($E_p = 32,7$ ккал/моль) (практически совпадающие в пределах возможного разброса величины), не зависит от природы среды и, очевидно, характеризует во всех случаях один и тот же процесс. Следует, таким образом, признать, что циклогексадиен участия в полимеризации ФА не принимает (рис. 2); он играет ту же роль, что и инертный нонан.

Таблица 2

Время, часы	Взято в реакцию		Выход полимера, г	Концентрация мономера, моль/мл	Скорость ω , моль/мл час	κ , мл/моль сек
	ФА, г	растворитель, г				
В нонане, $t_{\text{н}} = 156^\circ$, $d_c = 15$ мм						
5	0,3793	1,4985	0,0519	0,0015	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
8	0,3710	1,4557	0,609	0,0015	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
10	0,3621	1,4306	0,8080	0,0015	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
12	0,3745	1,4800	0,0962	0,0015	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
15	0,3627	1,4327	0,1081	0,0015	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
Среднее						0,0050
В нонане, $t_{\text{н}} = 176^\circ$, $d_c = 15$ мм						
1	0,828	—	0,5158	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,052
1	0,694	0,0387	0,3112	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	
1	0,878	0,170	0,339	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	0,026
1	0,646	0,336	0,180	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	
1	0,420	0,500	0,095	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	
В циклогексадиене, $t_{\text{н}} = 176^\circ$, $d_c = 15$ мм						
1	—	1,3845	0,0367 ¹	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$0,26 \cdot 10^{-3}$	
1	0,8962	0,2108	0,3107	$7,13 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,021
1	0,6345	0,3042	0,1821	$5,87 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	
1	0,5329	0,8425	0,1298	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$	

¹ Выхода полимера понижены на величину выхода полимера циклогексадиена. Принята линейная зависимость выхода полимера циклогексадиена от его концентрации.

Если принять k_{Φ} за стандартную константу, тогда скорость тепловой полимеризации ФА как функция температуры и концентрации будет описываться формулой:

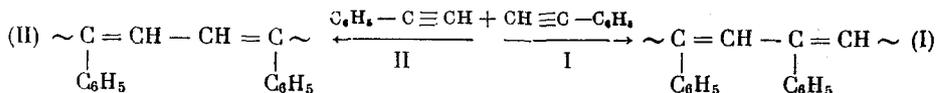
$$-\frac{d[\text{C}_8\text{H}_6]}{dt} = \alpha 8,16 \cdot 10^{-10} [\text{C}_8\text{H}_6]^2 e^{-336700/RT}.$$

Очевидно, для любого растворителя $a < 1$. Величина $E = 336700$ ккал/моль принята как средняя из двух определений.

Обсуждение результатов

Ряд фактов [1] показывает, что зарождение начального центра в тепловой полимеризации осуществляется в бимолекулярной реакции с образованием бирадикала димера. Для ФА из трех теоретически возможных

способов следующие два наиболее вероятны:



В реакции II образуется структура с сопряжением свободных электронов и бензольных колец и π -электронным сопряжением в цепи (структура II $E_c = 35,4 + (\sim 5,8)$ ккал/моль).

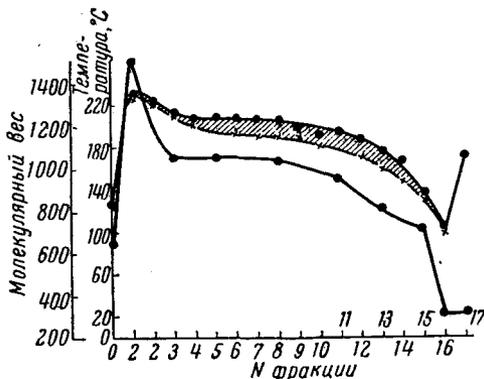


Рис. 3. Изменение температуры размягчения и температуры плавления и молекулярного веса (●) полимеров от порядкового номера фракции полимера фенилацетилена, полученного при 156° за 10 час., $d_c = 9$ мм

Образование бирадикала I связано с утратой сопряжения бензильного радикала. Тепловой эффект этой реакции меньше теплового эффекта реакции II на величину термохимического эффекта сопряжения бензильного радикала (17,7 ккал/моль) и соответственно энергия активации реакции I на 4–5 ккал/моль больше реакции II. Этим и определяется соотношение скоростей направлений I и II. Сопряжение свободного электрона (бензильный радикал) в структуре I осуществляется только на одном крае.

Другой край представляет собой активный радикал типа $\text{CH}_2\cdot$. Следствием неравноценности активности бирадикалов возможны, очевидно, различные пути превращения мономера с образованием различных продуктов полимеризации. Этот вывод полностью подтверждается опытом. На рис. 3 показаны результаты фракционирования (метиловым спиртом из ацетонового раствора) брутто-полимера, полученного в условиях теплового равновесия ($d_c = 9$ мм, $t_H = 156^\circ$ за 10 час.).

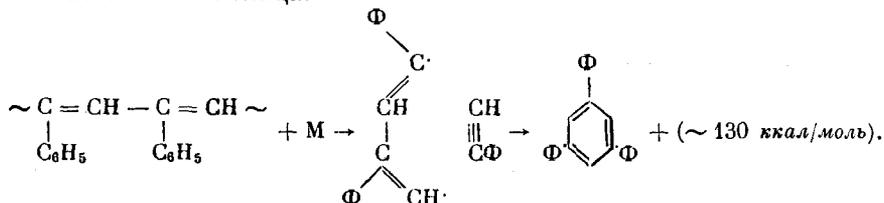
Широкой полосой показана область температур размягчения — плавления отдельных фракций. Сплошная кривая показывает изменение молекулярного веса полимера в зависимости от номера фракции. Первая фракция с четкой т. пл. = 233° , резко выделяющаяся из состава последующих фракций, представляет, очевидно, монодисперсную фазу полимера с максимально возможным в тепловой полимеризации ФА молекулярным весом, равным 1500–1600. Семнадцатая фракция представляет продукт с минимальным в тепловой полимеризации молекулярным весом. Эта фракция, перекристаллизованная из спирта, имеет четкую т. пл. = 171° и мол. вес 307, что соответствует строго индивидуальному соединению — симметричному трифенилбензолу. Его количество (выход) достигает 25% от превращенного мономера.

Все фракции тепловых полимеров ФА представляют собой полимеры со сплошь сопряженной системой связей ароматического характера: они не реагируют с малеиновым ангидридом.

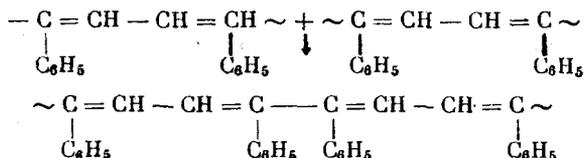
Этот результат однозначно доказывает структуры бирадикалов I и II как структуры с независимым сопряжением связей в основной углеродной цепи, а следовательно, и тот факт, что активирование и полимеризация протекают с участием «стирольной» пары π -электронов

молекулы ФА. Значительный выход низкомолекулярного продукта (трифенилбензола) показывает, что тепловая полимеризация ФА протекает по двум независимым направлениям.

Первый способ превращения — обычная реакция полимеризации, инициированная активным радикалом $>C=CH\cdot$ (в бирадикале I), обрывается на первом звене роста цепи с замыканием энергетически выгодного бензольного кольца:



Такой результат возможен в том случае, когда пространственная структура бирадикала димера соответствует структуре бензола. Но в таком случае второе направление реакции — рост высокомолекулярной цепи, исключая образование тримера, может, очевидно, осуществляться только рекомбинационным механизмом:



сопровождающимся большим тепловым эффектом q (≈ 60 ккал/моль).

Вероятно, это как раз тот высокоэкзотермический эффект, который обеспечивает высокий разогрев полимеризующейся массы.

Выводы

1. Изучена кинетика тепловой полимеризации фенилацетилена. Установлен порядок реакции. Дано полное выражение для скорости тепловой полимеризации.
2. Доказано, что тепловая полимеризация фенилацетилена осуществляется двумя независимыми процессами, инициируемыми двумя различными по строению и активности центрами полимеризации.
3. Для высокомолекулярной полимеризации предложен рекомбинационный механизм роста цепи.

Институт химической физики

Поступила в редакцию
14 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Шантарович, И. Шляпникова, Высокомолек. соед., 2, 1178, 1960

POLYMERIZATION KINETICS OF HYDROCARBONS WITH CONJUGATED DOUBLE BONDS. I. POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE AND THE PROPERTIES OF THE POLYMERS

P. S. Shantarovich, I. A. Sklyapnikova

Summary

The kinetics of the thermal polymerization of phenylacetylene have been described. The reaction corresponds to a second order mechanism. The thermal polymerization of phenylacetylene has been found to proceed by way of two independent processes initiated by two radicals differing in structure and activity. One of the processes leads to the formation of 1,3,5-triphenylbenzene. A recombination mechanism of chain propagation has been suggested for the high molecular polymerization process.