

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1961

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3

С. Ф. Наумова, Л. Г. Щикало

Термическая полимеризация циклогексадиена описана в ряде работ [1—3]. Однако данные, полученные различными исследователями, отличаются друг от друга как по глубине полимеризации, так и по величине молекулярного веса получающегося полимера при одних и тех же условиях полимеризации. Так, Гофман и Дамм [1], проводя полимеризацию при 200—220° в течение 10 час., получили 55—65% терпеновых углеводородов и 30—40% каучукообразного полимера. Количество непрореагировавшего мономера составляло в их опытах 0—8%.

Казанский и Вольфсон работали с циклогексадиеном, полученным двумя методами,— по Кроссли и по Гофману. Полимеризация проводилась ими путем нагревания в запаянных трубках в течение 10 час. при 210—220°. Циклогексадиен, синтезированный по Кроссли [4], дал 24,8% димера и 10% полимера. Остальные 65% в их опытах не полимеризовались даже при повторном нагревании при 220°. Циклогексадиен, полученный по Гофману [5], через 1-этокси- Δ^3 -циклогексен дал 49% димера и 19,5% полимера. Общий процент полимеризации составлял 70%. Остаток с т. кип. 75—90°, составлявший 30%, при повторном нагревании давал дополнительное количество полимера. Недавно Шанторович и Шляпникова [3] опубликовали результаты работы по полимеризации циклогексадиена, которые отличаются как от результатов Гофмана и Дамма, так и от результатов Казанского и Вольфсона. Шанторович и Шляпникова пользовались циклогексадиеном-1,3, полученным дегидрогалоидированием дигромциклогексана. Полимеры, полученные ими, имели низкие молекулярные веса, не превышающие 211. При 130° и времени полимеризации 76,1 часа выход полимера составлял 37,8% при молекулярном весе полимера 171. При 150° и времени полимеризации 66,9 час. выход повысился до 63,9%; молекулярный вес оказался при этом равным 190. Наконец, при 198° и времени полимеризации 2,5 часа выход составил 53,2%, а мол. вес 211.

Мы считаем, что такое расхождение данных различных авторов о термической полимеризации циклогексадиена является следствием недостаточной чистоты исходного циклогексадиена-1,3. В частности, ни в одной из указанных выше работ чистота циклогексадиена-1,3, получавшегося различными методами, не проверялась спектрофотометрически. С участием одного из авторов настоящей статьи ранее был разработан новый метод получения циклогексадиена-1,3 [6], чистоту которого контролировали по величине поглощения в области 220—300 м μ [7]. В связи с этим мы считаем необходимым опубликовать полученные нами данные о термической полимеризации циклогексадиена-1,3, чистота которого была проконтролирована также спектрофотометрически.

Методика опытов и их результаты

Свежеперегнанный циклогексадиен-1,3 (т. кип. 80,5°, d_4^{20} 0,8440, n_D^{20} 1,4746, $\lg \epsilon$ 4,00 при λ_{\max} 258 м μ , раствор С₆H₆ в гексане и спирте) помещали в ампулы, замораживали и откачивали под вакуумом, затем ампулы отпаивали и помещали в тер-

мостат. Опыты проводили при 100, 130, 155 и 200°. Навески циклогексадиена в большинстве опытов составляли 3—4 г, а в некоторых опытах бралось до 9 г. Образовавшийся полимер после проведения опыта осаждали из реакционной массы прибавлением четырехкратного количества метилового спирта. Выпавший полимер сушили до постоянного веса. В некоторых опытах полученный таким образом полимер растворяли в бензоле и вновь осаждали метиловым спиртом и высушивали. Определение молекулярного веса производили криоскопически в бензole. Димер, найденный нами в продуктах полимеризации из опытов при 200°, выделяли отдельно из раствора после первого осаждения полимера путем отгонки спирта и мономера в вакууме.

Таблица 1
Термополимеризация циклогексадиена-1,3 при 100—155°

Опыт, №	Температура, °C	Продолжительность реакции, часы	Инициатор и его концентрация	Степень превращения, %	Молекулярный вес непреосажденного полимера	Выход переосажденного твердого полимера по отношению к общему количеству полимера, %	Молекулярный вес переосажденного полимера
1	100	130	0,98% ДНАМК	4,8	543	—	—
2	130	130	0,96% То же	18,1	322	—	—
3	130	130	1,5% »	23,5	254	—	—
4	130	130	1,5% Перекись бензоила	20,1	363	—	758
5	155	25	0,56% ДНАМК	21,3	324	—	—
6	155	60	0,50% То же	34,4	293	53,7	612
7	155	60	Без инициатора	29,9	304	57,6	575

В табл. 1 приведены результаты опытов по полимеризации циклогексадиена при 100, 130 и 155°. Сравнение опытов 6 и 7, проведенных при 155° в отсутствие инициатора (опыт 7) и в присутствии 0,50% динитрила азоизомаслянной кислоты (ДНАМК) (опыт 6), показывает, что присутствие инициатора при этой температуре лишь немного увеличивает конверсию (34,4% вместо 29,9% при времени полимеризации в 60 час.). Табл. 1 показывает также, что повышение температуры ведет к заметному повышению коэффициента полимеризации. В этих опытах количество димера, образовавшегося при полимеризации, не определяли, и цифры, данные в таблице, показывают количество высших полимеров по сравнению с димером. Сравнение опытов 4, 6 и 7 показывает, что при повышении температуры от 130 до 155° молекулярный вес переосажденного полимера уменьшается примерно от 750 до 600.

Таблица 2
Термополимеризация циклогексадиена-1,3 при 200° (без инициатора)

Продолжительность реакции, часы	Степень превращения, %	Выход димера (фракция 1), %	Выход жидкого полимера (фракция 2), %	Выход твердого полимера (фракция 3), %	Мол. вес фракции 2	Мол. вес фракции 3	Непрореагировало мономера, %
10	83,0	49,9	12,0	21,4	211	429	17,0
10	86,8	45,9	16,5	24,4	—	490	13,2
20	91,2	45,7	24,4	24,1	188	420	16,8
20	83,2	50	12,8	20,4	212	520	16,8
30	87,4	46,8	21,4	17,4	225	373	12,6
30	88,6	43,3	22	23,3	188	408	11,4
40	95,2	46,7	18,0	23,5	—	—	11,8

П р и м е ч а н и е. 1) Большую часть опытов проводили с перерывами. Анализ результатов показал, что эти перерывы не имели существенного влияния на выход полимера и его молекулярный вес. 2) Количество димера, жидкого и твердого полимера приведены без учета потерь при определениях.

Результаты табл. 1 показывают, что, в отличие от опытов Шанторовича и Шляпниковой, в наших опытах получен полимер с коэффициентом полимеризации 8—9, т. е. в 4,—4,5 раза более высоким, чем в их опытах.

Табл. 2, в которой приведены результаты опытов, проведенных при 200° в отсутствие инициатора, показывает, что уже при продолжительности полимеризации в 10 час. степень превращения циклогексадиена составляет 83%, достигая 88% при большей продолжительности опытов. Количество найденного димера составляет при этом 33—50%, количество жидких полимеров с более высоким молекулярным весом, чем димер, 12—22%, а количество твердого полимера — 17—33,5%. При увеличении продолжительности полимеризации до 40 час. количество димера не уменьшается; это доказывает, что димер не способен заметно входить в процесс полимеризации. Этому соответствует увеличение количества твердого полимера, наблюдаемое при увеличении продолжительности полимеризации до 40 час.

Высокие молекулярные веса полимеров циклогексадиена, наблюдавшиеся нами, по сравнению с молекулярными весами в опытах Шанторовича и Шляпниковой, которые получали практически только димер, ясно показывают, что циклогексадиен-1,3, применявшийся ими, не был чистым продуктом. В связи с этим предлагаемый ими механизм термической полимеризации циклогексадиена-1,3, очевидно, должен быть пересмотрен.

Выводы

Показано, что термополимеризация чистого циклогексадиена-1,3 при 100—200° приводит к образованию полимера со степенью полимеризации до 4,5, в то время как другие авторы в тех же условиях получали практически только димер, что обусловлено, очевидно, нечистотой их исходного продукта.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
26 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hoffmann. P. Damm, Mitteilungen aus schlesisch. Kohlenforschungsinstitut, 2, 97, 1925; Chem. Zentr., 1926, I, 2342; Chem. Abstrs., 22, 1249, 1928.
2. Б. А. Казанский, Л. Г. Вольфсон, Ж. общ. химии, 8, 1685, 1938.
3. П. С. Шанторович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 2, 1171, 1960.
4. A. W. Crossley, J. Chem. Soc., 85, 1403, 1904.
5. F. Hoffmann, Mitteilungen aus schlesisch. Kohlenforschungsinstitut, 2, 113, 1925.
6. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Н. П. Емельянов, Авт. свид. СССР, № 110964, 1958.
7. Б. В. Ерофеев, Н. П. Емельянов, С. Ф. Наумова, Ж. общ. химии, 28, 1284, 1958.

THERMAL POLYMERIZATION OF CYCLOHEXADIENE-1,3

S. F. Naumova, L. G. Tsykalo

Summary

The thermal polymerization of pure cyclohexadiene-1,3 at 100—200° has been investigated. The pure compound has been shown to polymerize to a product with higher molecular weight and in greater yield than that described in the literature. A rise in temperature markedly increases the degree of polymerization of pure cyclohexadiene-1,3; but the molecular weight falls at higher temperatures. Among the polymerization products a dimer, and a liquid and solid polymer have been isolated.