

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА. II

П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова

Полимеризация циклогексадиена (ЦГД) при тепловом инициировании описывается бимолекулярным законом. Для скорости реакции была получена формула [1]

$$-\frac{d [C_6H_8]}{dt} = k [C_6H_8]_2$$

(где  $k = 0,2 \cdot 10^{-15} e^{-22300/Rt}$  и  $[C_6H_8]$  — число молекул в 1 мл), хорошо описывающая процесс до  $200^\circ$ . При температуре выше  $200^\circ$  найденный закон реакции не выполняется. Там же было установлено, что наряду с димером  $[C_6H_8]_2$  — основным продуктом превращения ЦГД — при температуре выше  $155^\circ$  появляется полимер, выход которого с повышением температуры быстро растет.

В этой работе описывается соотношение двух направлений реакции — образование димера и полимера — при термической полимеризации циклогексадиена.

Таблица 1  
Полимеризация циклогексадиена

Темпера- тура, °С	Время, часы	Взято в опыт ЦГД, г	Выход, %		Отноше- ние A/B	Димер $k_d$ , л/моль·сек	Полимер $k_p$ , л/моль·сек
			димер (A)	поли- мер (B)			
156	4,5	2,457	16,9	4,6			
156	10	2,284	30,9	7,4	3,98	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$0,27 \cdot 10^{-6}$
156	25	2,622	45,1	11,0			
180	2,0	2,807	24,1	7,2			
180	4,5	2,803	39,0	12,4			
180	8,0	2,412	45,0	15,9	3,15	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$
180	12	3,860	58,5	15,4			
200	2,0	4,445	49,3	17,7			
200	4,5	2,064	54,6	21,3			
200	10	3,150	57,5	23,7	2,66	$12,0 \cdot 10^{-6}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$
200	15	1,772	—	24,3			

В табл. 1 даны результаты определения выходов димера и полимера до  $200^\circ$ , а на рис. 1 показана общая кинетическая картина развития процесса полимеризации ЦГД при различных температурах. Из этих данных видно, что полимеризация складывается из двух самостоятельных процессов, каждый из которых в начальной стадии описывается бимолекулярным законом. Вычисленные значения констант приведены в табл. 1. С ростом глубины превращения константы  $k_d$  и  $k_p$  меняются, так как мономер расходуется одновременно на оба независимых процесса. Бимолекулярная константа, рассчитанная по общему расходу мономера на оба процесса, сохраняет постоянство по всему ходу реакции. При этом отношение величин выходов димера к полимеру (A/B, табл. 1) остается также постоянным по всему ходу реакции во времени. Величина этого отноше-

ния зависит только от температуры и с ростом температуры опыта падает. Это означает, что с повышением температуры скорость полимеризации растет быстрее, чем скорость димеризации. На рис. 2 показана температурная зависимость логарифма константы скорости полимеризации и димеризации циклогексадиена от температуры. Из наклона прямых находим энергию активации процесса димеризации ( $E_d = 21,0 \text{ ккал/моль}$ )

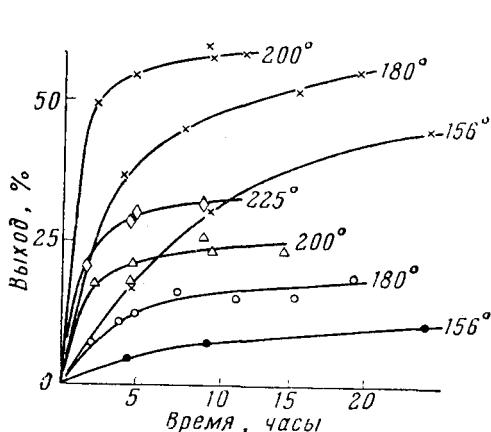


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика термической полимеризации циклогексадиена:

Крестики — димер, остальные значки — полимер

Рис. 2. Температурная зависимость константы полимеризации и димеризации циклогексадиена:

1 — димер; 2 — полимер

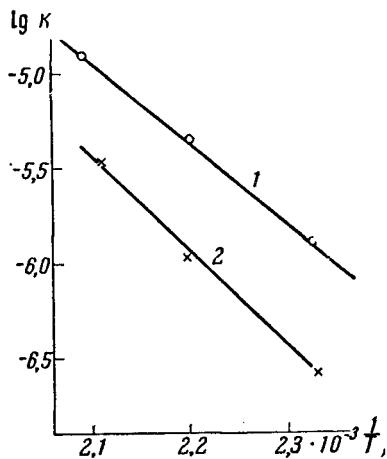


Рис. 2

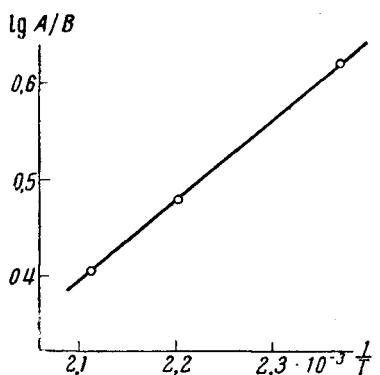


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость отношения выходов димера и полимера ( $A/B$ )

Рис. 4. Зависимость выходов димера и полимера от температуры опыта за 4,5 часа:

1 — димер; 2 — полимер

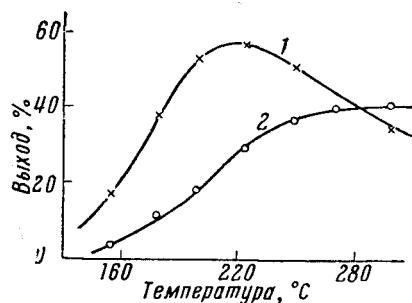
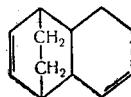


Рис. 4

и энергию активации процесса полимеризации ( $E_p = 24,0 \text{ ккал/моль}$ ). Этот результат соответствует найденной величине  $E_p = 22,3 \text{ ккал/моль}$  для брутто процесса. Однако точная величина разности энергий активации для реакций димеризации и полимеризации может быть определена непосредственно из температурной зависимости величины отношения ( $A/B$ , табл. 1). На рис. 3 отложена зависимость  $\lg (A/B)$  от  $1/T$ , откуда находим  $\Delta E = E_p - E_d = 3,8 \text{ ккал/моль}$ , т. е. процесс полимеризации протекает труднее на  $3,8 \text{ ккал/моль}$ .

Как было показано раньше [1], выделенный из продуктов полимеризации димер — бициклогексен



является относительно устойчивым к нагреванию соединением, строение и свойства которого отвечают описанному в литературе [2] эндоэтилен-бициклогексену. Только при нагревании до 220—230° димер испытывает заметное превращение в другие продукты. На рис. 4 показано изменение выходов димера и полимера в зависимости от температуры полимеризации. Кривая выхода димера проходит через максимум. При температуре 210—220° выход димера падает; при этом значительно повышается выход полимера. Очевидно, превращение бициклогексена способствует ускоренному образованию полимера. Однако дальнейшее повышение температуры вызывает задержку полимеризации. В табл. 2 приведены результаты наблюдений в отдельных опытах температурного воздействия на чистый димер (бициклогексен) с т. кип. 90°/4—5 мм,  $d_4^{20}$  1,012.

Таблица 2

## Нагревание бициклогексена

(Взято 3,3 г димера, продолжительность нагревания 4 часа)

Температура опыта, °С	Состав продуктов реакции					
	димер, %	полимер, %	продукты осмоляния, %	ЦГД, %	газ, см³/г	
					углеводороды C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
210—220	95,0	5,0	0,0	0,0	0,0	1,0
300	66,0	13,5	8	12,0	16,0	2,0

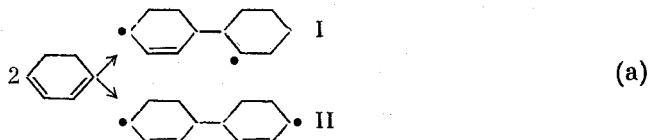
Причина. В газовой фазе установлено присутствие H<sub>2</sub> и углеводородов до C<sub>2</sub>, количество которых дано приближенно.

Из данных этой таблицы видно, что нагревание димера при 210—220° вызывает только те изменения, которые способствуют его переходу в полимер. Других продуктов превращения не обнаружено. Этот результат полностью согласуется с определением выходов димера и полимера при полимеризации ЦГД при различных температурах (рис. 4).

Повышение температуры опыта до 300° вызывает уже глубокий распад с образованием мономера, продуктов осмоляния и газообразных продуктов — водорода и низших углеводородов.

## Обсуждение результатов

Тепловая полимеризация циклогексадиена описывается бимолекулярным законом. Очевидно, что зарождение начального центра реакции при тепловой полимеризации происходит в двойном столкновении реагирующих частиц с образованием двух возможных в этом случае структур бирадикала димера:



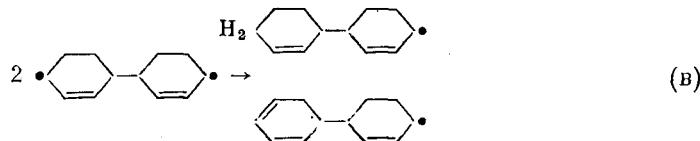
Несимметричная структура бирадикала I способствует немедленной внутримолекулярной рекомбинации свободных валентностей



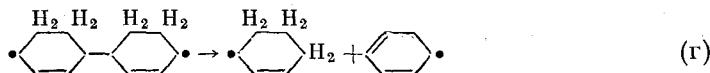
с образованием устойчивого бициклогексена. Именно это соединение получается при термической полимеризации ЦГД и поэтому мы принимаем обязательное появление бирадикала I в реакции зарождения. Скорость образования димера определяется, следовательно, скоростью зарождения бирадикала I и описывается бимолекулярным законом.

Процесс внутримолекулярной рекомбинации [реакция (б)] протекает без энергетических затрат. Поэтому найденная энергия активации для реакции димеризации  $E_d = 21,0 \text{ ккал/моль}$  представляет энергию активации реакции зарождения несимметричной структуры бирадикала I.

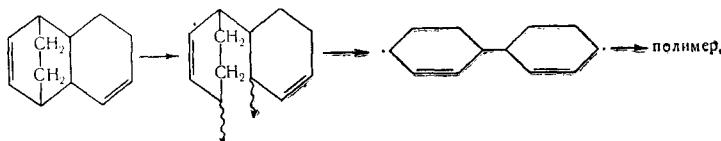
Можно было бы предполагать, что процесс высокомолекулярной полимеризации, протекающий параллельно с димеризацией, осуществляется монорадикальным механизмом, так как бирадикал I приводит только к димеру. Это требует допущения, что симметричный бирадикал II обязательно испытывает превращение в монорадикал в результате реакции диспропорционирования:



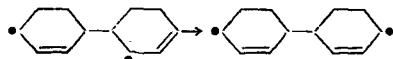
или методом внутримолекулярной перегруппировки



Второй путь (г) сильно эндотермичен ( $-17 \text{--} -20 \text{ ккал/моль}$ ) и поэтому маловероятен. Реакция диспропорционирования не имеет в данном случае преимуществ перед межмолекулярной рекомбинацией бирадикалов в *para*-положении. Возможность же рекомбинационного механизма роста полимерной цепи подтверждается прямым опытом. Из данных табл. 2 видно, что единственным продуктом превращения бициклогексена при повышенных температурах ( $200\text{--}230^\circ$ ) является высокомолекулярный продукт. Поэтому в этих опытах (табл. 2, при  $200\text{--}220^\circ$ ) должен осуществляться, аналогично распаду дицикlopентадиена, следующий ряд превращений



в котором рекомбинационный рост полимерной цепи не вызывает сомнений. Если это так, то, имея в виду, что рекомбинация радикалов не требует энергии активации, следует принять, что найденная величина  $\Delta E = 3,8 \text{ ккал/моль}$  представляет, очевидно, энергию активации перехода несимметричной формы бирадикала в симметричную форму



Полимеры циклогексадиена, полученные в различных начальных условиях, представляют собой белый аморфный порошок, медленно окисляющийся на воздухе при комнатной температуре с образованием малоустойчивых соединений. Длина молекулярной цепи полимера редко превышает 10—12 звеньев. Аналогичный по свойствам полимер был получен [3] при полимеризации циклогексадиена на катализаторе Циглера. Попытка ароматизации полимеров циклогексадиена прямым дегидрированием или действием окислительных агентов (хлоранил [3]) не дали удовлетворительных результатов.

### **Выходы**

1. Изучена кинетика тепловой полимеризации циклогексадиена.
2. Показано, что полимеризация циклогексадиена складывается из двух независимых реакций — димеризации и полимеризации, осуществляемых двумя различными начальными центрами.
3. Показано, что зарождение начального центра реакции осуществляется в двойном столкновении с образованием бирадикала несимметричной структуры.
4. Переход бирадикала несимметричной структуры в бирадикал симметричной структуры требует дополнительно энергии активации  $\Delta E = 3,8 \text{ ккал/моль}$ . Этой величиной  $\Delta E$  и определяется соотношение выходов димера и полимера при термической полимеризации циклогексадиена.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 XI 1960

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., **2**, 1171, 1960.
2. Б. А. Казанский, Л. Г. Вольфсон, Ж. общ. химии, **8**, 1685, 1938.
3. C. S. Marvel, G. E. Hartzeil, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 448, 1959.

### **POLYMERIZATION KINETICS OF CYCLOHEXADIENE. II**

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

#### **S u m m a r y**

The thermal polymerization kinetics of cyclohexadiene has been described. The process is the resultant of two parallel reactions, namely, dimerization and polymerization. These are carried out by two different initiation centers — symmetrical and asymmetrical biradicals. The difference in the activation energies of formation of these radicals is 3.8 kcal/mole.