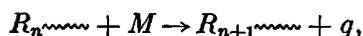


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТИЛЕНА

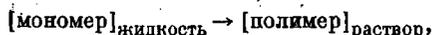
М. И. Пугина, П. С. Шантарович

В работах [1] описана кинетика полимеризации фенилацетилена и охарактеризованы свойства его полимеров. Было показано, что длина цепи полимера строго ограничена и лежит в пределах $\lambda_{\text{мин}} = 6$ и $\lambda_{\text{макс}} = 17-18$ звеньев. Полимеры обнаруживают сигнал ЭПР. Оказалось, что интенсивность сигнала пропорциональна длине цепи. В этой работе сопоставляются кинетические закономерности полимеризации фенилацетилена (ФА) и циклогексилацетилена (ЦГА) и свойства их полимеров.

Кинетика тепловой полимеризации ФА заканчивается взрывом, если процесс протекает при температуре выше 150° в трубке диаметром более 20 мм. Результаты измерения повышения температуры при полимеризации ЦГА показаны на рис. 1. Кривые 1 и 2 в стадии термостатного нагревания совпадают. После короткого периода «предвзрывного» повышения температуры полимеризация ФА (кривая 1) сопровождается резким подъемом температуры. Температура реагирующей массы ЦГА не меняется (кривые 2 и 3, рис. 1). Саморазогревание экзотермической реакции определяется условиями теплоотвода и связано с тепловым эффектом q и скоростью реакции. Если q для ФА и ЦГА соответствует обычной реакции роста цепи:



то различие в величине q , отвечающее переходу:



определяется, в данном случае, только потерей энергии сопряжения в исходной молекулы. Так как $e_{\text{ФА}} = 4,8$ ккал/моль*, а $e_{\text{ЦГА}} = 0$, то $q_{\text{ФА}} + 4,8 = q_{\text{ЦГА}}$, т. е. в равных условиях саморазогревания системы следовало бы ждать скорее у ЦГА. Наблюдаемое различие теплового режима полимеризации ФА и ЦГА связано с существенным различием в скоростях полимеризации и, вероятно, с различным механизмом обрыва полимерной цепи.

Тепловую полимеризацию изучали ампульным методом. Полимеризация с хорошо измеримой скоростью протекает при температуре выше 200° . В табл. 1 даны результаты наблюдений.

Как видно, полимеризация протекает по бимолекулярному закону. Точность выполнения закона показана на рис. 2. Константы определены как среднее значение из наклона прямой. Из зависимости $\lg k$ от $1/T$ вычислена энергия активации (рис. 3) тепловой полимеризации ЦГА, $E_{\text{эф}} = 32,7$ ккал/моль. Отсюда и данных табл. 1 найдено полное выражение для константы скорости полимеризации ЦГА**.

$$k_{\text{ЦГА}} \dots 1,56 \cdot 10^{-13} e^{-32700/RT}$$

$$k_{\text{ФА}} \dots 8,6 \cdot 10^{-10} e^{-36600/RT}$$

* Энергия сопряжения в молекуле ФА принята равной энергии сопряжения связей в молекуле стирола.

** Все данные о полимеризации ФА взяты из работы [1].

Из сравнения видно, что полимеризация ФА и ЦГА протекает с близкими энергиями активации, но с существенно различными предэкспоненциальными множителями.

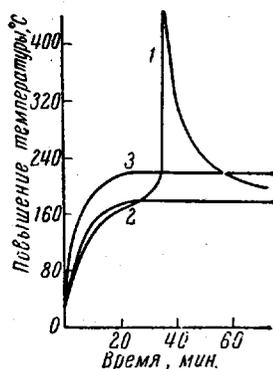


Рис. 1

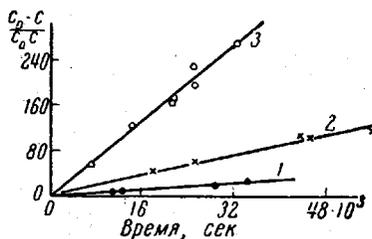


Рис. 2

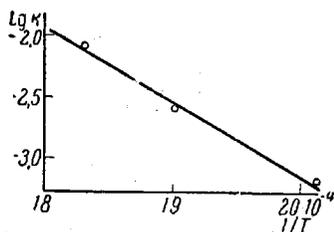


Рис. 3

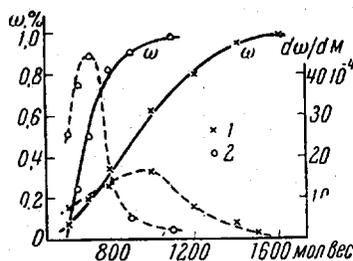


Рис. 4

Рис. 1. Кривые повышения температуры при полимеризации фенилацетилена и циклогексилацетилена:

1 — ФА, 176°; 2 — ЦГА, 176°, 3 — ЦГА, 220°

Рис. 2. Бимолекулярный закон полимеризации циклогексилацетилена в массе:

1 — 230°; 2 — 254°; 3 — 272°

Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости полимеризации

Рис. 4. Дифференциальные и интегральные кривые распределения по молекулярным весам полимеров фенил- и циклогексилацетилена:

1 — ФА; 2 — ЦГА

Характеристика полимеров ЦГА. Для изучения состава и свойств фракций был использован полимер, полученный при 272° ($M = 400-500$). Фракционирование проводили метиловым спиртом из хлороформа.

В табл. 2 дана характеристика полимеров ФА и ЦГА. В последней строке таблицы дана характеристика выделенных трифенилбензола и трициклогексилбензола*. Полимеры ЦГА не обнаруживают сигнала ЭПР. На рис. 4 показаны интегральные и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам полимеров ФА и ЦГА. Из этого сопоставления следует, что тепловая полимеризация ФА и ЦГА протекает по двум направлениям с образованием 1) только тримера и 2) полимерных соединений с распределением, показанным на рис. 4, и $\lambda_{мин} = 6$ в обоих случаях. Однако механизм обрыва цепи у ЦГА иной, обуславливающий более узкое распределение, чем у ФА. Анализ полимера (окис-

* Трициклогексилбензол, т. кип. 218°/3 мм, n_D^{14} 1,5450 [2]; найдено n_D^{14} 1,5154.

Таблица 1

Полимеризация циклогексилацетилена

 $(c_0 = 7,8 \cdot 10^{-3}$ моль/мл)

| Время реакции, сек. $\cdot 10^3$ | Взято в опыт | | Выход | | k , мл ³ ·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ |
|----------------------------------|--------------|-------|--------|-----------------------|--|
| | г | мл | г | молл/мл. $\cdot 10^3$ | |
| П р и 230° | | | | | |
| 10,8 | 1,662 | 1,960 | 0,0841 | 0,40 | 0,71 $\cdot 10^{-3}$ |
| 12,3 | 1,660 | 1,952 | 0,1070 | 0,50 | |
| 28,8 | 1,655 | 1,946 | 0,2442 | 1,15 | |
| 34,2 | 1,651 | 1,942 | 0,2980 | 1,40 | |
| | | | | | |
| П р и 254° | | | | | |
| 18,0 | 1,704 | 2,004 | 0,408 | 1,81 | 2,25 $\cdot 10^{-3}$ |
| 25,2 | 1,683 | 1,98 | 0,529 | 2,49 | |
| 43,2 | 1,632 | 1,92 | 0,743 | 3,55 | |
| 45,0 | 1,652 | 1,94 | 0,723 | 3,43 | |
| 59,0 | 1,640 | 1,93 | 0,833 | 3,90 | |
| П р и 272° | | | | | |
| 7,2 | 1,658 | 1,95 | 0,515 | 2,42 | 8,3 $\cdot 10^{-3}$ |
| 14,4 | 1,648 | 1,94 | 0,811 | 3,83 | |
| 15,3 | 1,657 | 1,95 | 0,764 | 3,61 | |
| 21,6 | 1,692 | 1,99 | 0,968 | 4,45 | |
| 25,2 | 1,675 | 1,97 | 1,05 | 4,90 | |
| 32,4 | 1,647 | 1,94 | 1,14 | 5,27 | |

Таблица 2

Общая характеристика полимеров

| Полимер | \bar{M} | Т.пл., °С | $\bar{M}_{\text{макс}}$ | Т.пл., °С | $\bar{M}_{\text{мин}}$ | Т.пл., °С | $\bar{M}_{\text{мин}}$ | Т.пл., т. кип., °С |
|---------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|------------------------|--------------------|
| ФА | 670 | 126 | 1700 | 237 | 600 | 98 | 307 | 171° (тример) |
| ЦГА | 440 | 80 | 1100 | 138 | 600 | 68 | 300 | 206/4 мм(тример) |

Таблица 3

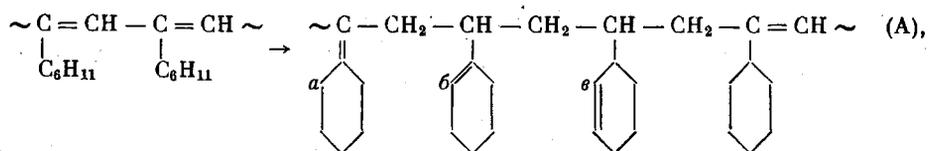
Данные анализа на содержание двойных связей

| Фракция, № | Мол. вес | Число молей пербензойной кислоты на 1 звено | Фракция, № | Мол. вес | Число молей пербензойной кислоты на 1 звено |
|------------|----------|---|------------|----------|---|
| 1 | 1100 | 0,91 | 5 | 690 | 0,95 |
| 2 | 825 | 0,88 | 6 | 620 | 0,92 |
| 3 | 790 | 0,93 | 7 | 600 | 0,93 |
| 4 | 740 | 1,00 | | | |

ление пербензойной кислотой [3]) показал, что каждое мономерное звено содержит $C=C$ -связь и $N_{(C=C)}/N_{(C-C)} = 1$, т. е. полимеризация ЦГА при водит к образованию сопряженной системы связей (табл. 3). Однако в дальнейших опытах установлено, что малеиновый ангидрид, даже в жестких условиях, не реагирует с полимерами ЦГА*. Это противо-

* Известно, что тетрафенилбутadiен хорошо реагирует с малеиновым ангидридом при 200° в растворе в бензоле [4], т. е. стерические препятствия здесь не существуют.

речие может быть объяснено изомерным переходом:



в котором система сопряжения исчезает. Эта изомеризация в цепи подтверждается спектральным анализом. На рис. 5 показан ИК-спектр

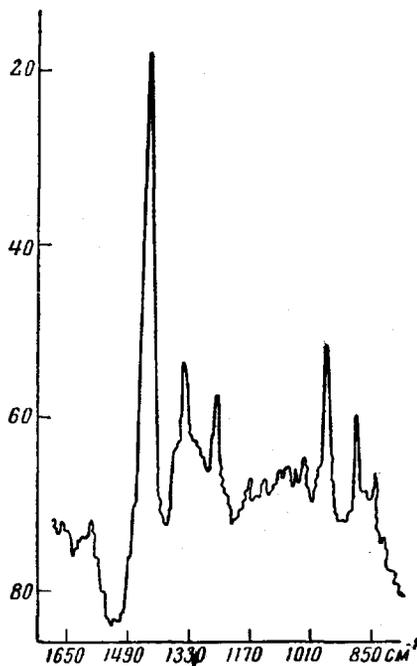


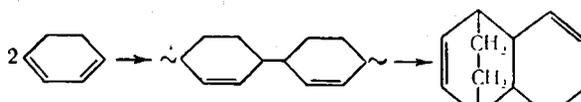
Рис. 5. ИК-спектр полимера циклогексил-ацетилена

полимера, снятый в области $2000-800 \text{ см}^{-1}$. Полоса 1680 см^{-1} соответствует $\text{C}=\text{C}$ -связи, характер которой определяется из спектральной области 1000 см^{-1} . Пики 963 и 844 см^{-1} указывают на присутствие внутренних $\text{C}=\text{C}$ -связей (а, б) и ненасыщенности типа $\sim\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$.

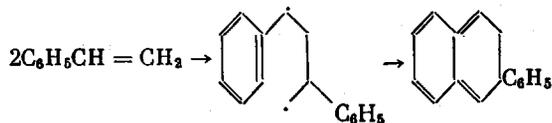
Полоса 1353 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям CH_2 -группы. Ее появление связано, очевидно, с механизмом обрыва реакционных цепей. Интенсивный пик 1440 см^{-1} вызван деформационным колебанием группы $=\text{CH}_2$, образование которой обусловлено реакцией изомеризации (А).

Обсуждение результатов опытов

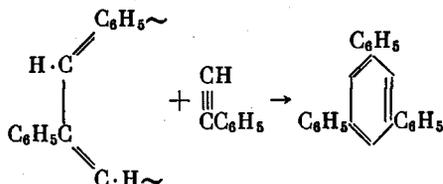
Было показано [5], что при тепловой полимеризации активный центр реакции возникает в двойном столкновении. Образующийся димер — бирадикал легко реагирует путем самонасыщения. При полимеризации циклогексадиена:



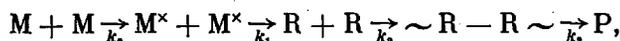
получается устойчивый бис-циклогексен. Полимеризация стирола сопровождается образованием димера:



Такой механизм гибели начальных центров полимеризации невозможен для димера — бирадикала фенил- и циклогексилацетилен. Простейшим продуктом в этом случае является тример (табл. 2), образующийся в результате реакции:



Замыкание кольца протекает легко, потому что структура димера плоская, соответствующая структуре бензола. Рост полимерной молекулы, исключающий образование тримера, может осуществляться или рекомбинационным механизмом, или одновременно ростом цепи в концах бирадикала. В общем виде процесс описывается следующей схемой



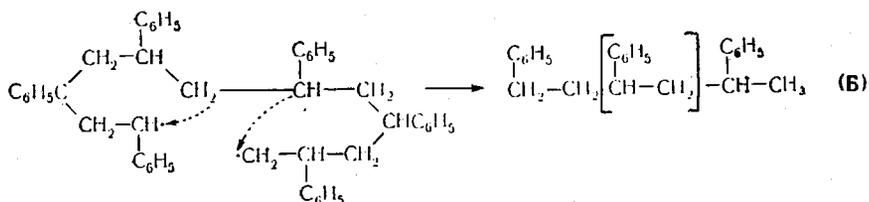
из которой для скорости полимеризации получаем выражение

$$w = -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{dt} = \left[k_2 \left(\frac{k_0}{k_2} \right) + k_0 + k_2' \left(\frac{k_0}{k_2} \right)^{1/2} \right] [M]^2 e^{-32700/RT}.$$

Для стационарных условий, при тепловом иницировании, можно принять:

$$w = [k_2 + k_0 + k_2'] e^{-32700/RT},$$

где k_2' — константа реакции $(\sim\text{C} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH} \sim + M \rightarrow)$ роста цепи. Из сопоставления с приведенными выше данными видно, что $k_{\text{ЦГА}}$ представляет собой сумму по крайней мере трех величин, из коих k_0 является определяющей температурную зависимость процесса, в котором каждая из элементарных бимолекулярных реакций протекает со стерическим фактором $f \sim 10^{-3}$. Стабилизация бирадикальной цепи связана с гибелью двух радикалов и осуществляется внутримолекулярным насыщением:



протекающим легко уже на шестом звене цепи с образованием концевой группы $\text{CH}_3 \sim$, легко доказываемой ИК-спектром. Тройных связей в полимере ЦГА не обнаружено. Этой особенностью механизма обрыва обуславливается более узкое, чем у полимеров ФА, распределение по молекулярным весам полимеров ЦГА (рис. 4). Такой же механизм обрыва осуществляется при полимеризации чистого ацетилена [6].

Выводы

Изучена тепловая полимеризация циклогексилацетилена. Установлен механизм процесса и показаны причины, мешающие образованию сопряженной системы связей в углеродной цепи полимерной молекулы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
2. С. С. Наметкин, Е. С. Покровская, Ж. общ. химии, 7, 964, 1937.
3. J. Koltkoff, T. Lee, J. Polymer Sci., 2, 206, 1947.
4. Сб. Органические реакции, т. 4, 1948 г.
5. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 2, 1171, 1960.
6. A. C. Core, S. Fenton, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1195, 1951.

POLYMERIZATION OF CYCLOHEXYLACETYLENE

M. I. Pugina, P. S. Shantarovich

S u m m a r y

The thermal polymerization of cyclohexylacetylene has been investigated. The mechanism of the process has been elucidated and the reasons for the interference of the formation of a conjugated double bond system in the polymer have been brought to light. The mechanism of chain termination causing a much narrower molecular weight distribution of cyclohexylacetylene polymers than in the case of phenylacetylene has been established.