

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

II. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ СУММАРНОГО ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА БУТИЛЛИТИЕМ

A. A. Коротков, E. H. Мараджева

В настоящем сообщении приводятся результаты определения теплового эффекта полимеризации при температуре выше 35°. При этом подтверждено, что а) микроструктура образующегося полизопрена не изменяется в исследованном интервале температур (от 35 до 88° содержание суммы 1,2- и 3,4-звеньев изопрена в полимере сохраняется равным 6—8%) и что б) общезвестное явление — пониженная непредельность полимеров двуэтиленовых углеводородов, полученных полимеризацией щелочными металлами, при повышенных температурах распространяется и на полизопрен, полученный полимеризацией бутиллитием: непредельность полимера, полученного при 35°, равнялась 100%, а при 87,7°—88%.

Изучение зависимости между величиной суммарного теплового эффекта и температурой реакции полимеризации изопрена бутиллитием позволило исследовать и оценить с количественной стороны вторичные реакции, происходящие при полимеризации.

Как и следовало ожидать, с повышением температуры полимеризации тепловой эффект реакции возрастает значительно больше, чем следует согласно правилу Кирхгофа. Если в уравнении Кирхгофа

$$Q_{T_2} = Q_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} (C_{p_2} - C_{p_1}) dT$$

за Q_{T_1} принять величину теплового эффекта реакции полимеризации при 35°, а зависимость теплоемкостей от температуры выразить следующими формулами:

$$\begin{aligned} C_{p_1} &= 0,211 + 0,001088 \cdot T \text{ [кал/г·град]} && \text{— для жидкого изопрена [2],} \\ C_{p_2} &= 0,242 + 0,000688 \cdot T \text{ [кал/г·град]} && \text{— для полизопрена [3].} \end{aligned}$$

то зависимость между величиной теплового эффекта и температурой реакции полимеризации графически может быть выражена прямой (см. рис. 1, кривая 1). С повышением температуры реакции на 50° тепловой эффект должен увеличиться на 350—400 кал/моль. В действительности возрастание достигает более 3000 кал/моль (см. рис. 1, кривая 2).

Такое быстрое повышение суммарного теплового эффекта реакции полимеризации, очевидно, связано с наличием побочных реакций, имеющих более высокую энергию активации и сопровождающихся большим тепловым эффектом, чем реакция роста полимерных цепей. Такой, на первый взгляд, единственной реакцией может являться взаимодействие активных центров полимеризации с полимерными молекулами по месту

двойных связей, так как другие возможные реакции не приведут к значительному возрастанию теплового эффекта реакции. Например, реак-

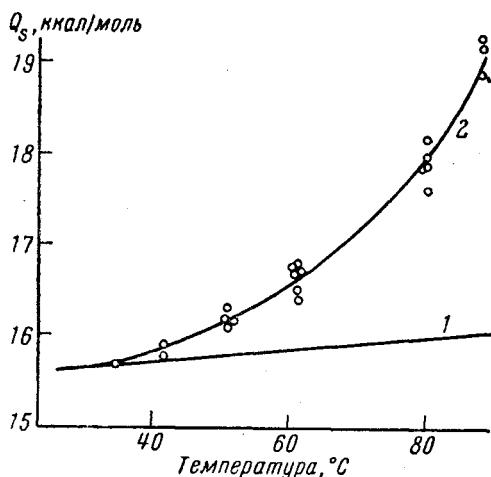
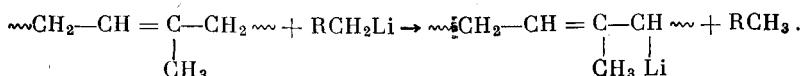


Рис. 1. Зависимость величины суммарного теплового эффекта реакции полимеризации изопрена бутиллитием (Q_s) от температуры полимеризации:

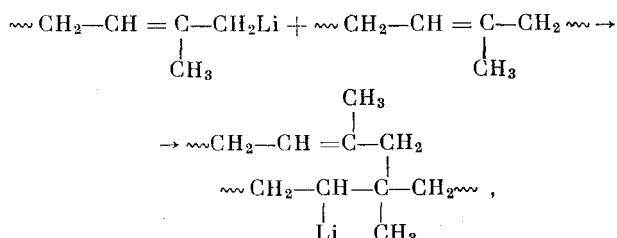
1 — ожидаемая зависимость согласно правилу Кирхгофа; 2 — экспериментальная зависимость

ция переноса цепей за счет металляции мономера или полимера не должна сопровождаться заметным тепловым эффектом, поскольку в результате реакции не изменяется число и характер связей.



Изменение направления реакции полимеризации изопрена при повышении температуры не происходит. Но даже если бы, например, при низкой температуре образовывался нацело *транс*-1,4-полиизопрен, а при высоких — нацело *цикло*-1,4-полиизопрен, то различие в тепловом эффекте составило бы только около 1 ккал/моль [4].

Реакция же по месту двойной связи, называемая реакцией перекрещивания [5], протекающая по схеме *,



должна сопровождаться положительным тепловым эффектом, лежащим между 15 и 20 ккал/моль.

Если такая реакция протекает между двумя макромолекулами, то она приводит к образованию сильно разветвленных полимерных молекул большого молекулярного веса. Если она протекает между активным центром и двойной связью той же макромолекулы, то полимерная молекула теряет свой линейный характер, образуя цикл с различным числом углеродных атомов. Очевидно, если реакция перекрещивания цепей протекает с образованием разветвленных полимеров или полимеров с большими циклами, то в ней участвуют не только двойные боковые связи 1,2- или 3,4-звеньев, но и двойные связи 1,4-звеньев: сумма 1,2- и 3,4-звеньев

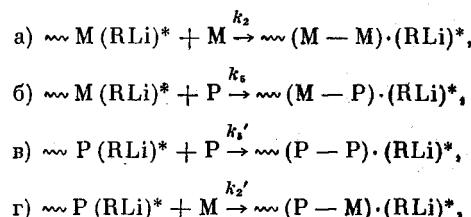
* Для простоты изображения схемы реакционный центр представлен как металлоорганическое соединение.

изопрена, независимо от температуры полимеризации, составляет 6—8%, потеря же непредельности в полимере, полученном при 87,7°, достигает 12%*.

Судя по величине теплового эффекта реакции полимеризации при 87,7°, более 15% двойных связей полимера участвует в реакции перекрещивания.

При наличии реакции перекрещивания цепей суммарную реакцию полимеризации изопрена бутиллитием следует рассматривать, как реакцию сополимеризации изопрена и олеиновых многофункциональных углеводородов сложного состава, представляющих полимерные цепи.

В этом случае процесс роста полимерных цепей состоит из четырех элементарных реакций:



где M — мономер, P — звенья мономера в полимерных цепях, $\sim\sim M(RLi)^*$ и $\sim\sim P(RLi)^*$ — активные центры на концах полимерных цепей.

Скорость реакции роста полимерных цепей за счет мономера выражается уравнением:

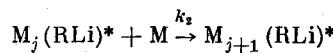
$$-\frac{dM}{dt} = k_2 [M(RLi)] [M] + k_2' [P(RLi)] [M],$$

а скорость реакции образования узлов перекрещивания уравнением

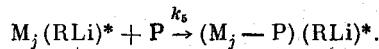
$$\frac{d[P-M]}{dt} = k_5 [M(RLi)] [P] + k_5' [P(RLi)] [P].$$

Концевые группы $\sim\sim M(RLi)$ и $\sim\sim P(RLi)$ различаются между собой тем, что в первом случае концевая группа является первичной и имеется сопряжение связи $\sim C(RLi)$ с двойной связью, а во втором случае концевая группа является третичной и указанное сопряжение отсутствует. Так как скорость реакции роста полимерных цепей существенно не зависит от изомерной структуры концевых групп макромолекулы, то можно принять, что $k_2 \approx k_2'$. С другой стороны, звенья мономера в полимерных цепях $\sim\sim P$ участвуют в реакции роста цепи, по сравнению с мономером, в значительно меньшем количестве; поэтому $[P(RLi)] \ll [M(RLi)]$. Следовательно, вторым членом суммы в первом уравнении можно пренебречь. По этим же причинам можно пренебречь вторым членом суммы и во втором уравнении. Реакции б) и в) в случае полимеризации изопрена должны протекать с очень малой скоростью, если судить по результатам полимеризации дивинила в растворе в непредельных углеводородах металлическим натрием [6, 7].

Таким образом, без особой погрешности можно принять, что реакции роста и перекрещивания полимерных цепей выражаются соответственно двумя следующими схемами:



и



* На основании низких показателей непредельности (85—90% от теории) Васильевым [8] высказано предположение об образовании внутримолекулярных циклов в полидивиниле при полимеризации натрием за счет 1,2-звеньев.

Пусть концентрации мономера — m моль/л. Тогда концентрация двойных связей полимерных цепей будет равна разности $m_0(m + l)$, где m_0 — начальная концентрация мономера (моль/л) и l — число израсходованных двойных связей в полимере на образование узлов перекрецивания. Ско-

рости двух приведенных реакций, очевидно, должны выражаться уравнениями:

$$-\frac{dm}{d\tau} = k_2 m^* \cdot m$$

и

$$\frac{dl}{d\tau} = k_5 m^* [m_0 - (m + l)], \quad (1)$$

где m^* — концентрация активных центров (моль/л); следовательно, справедливо и следующее уравнение:

$$-\frac{dl}{d\tau} = \frac{k_5}{k_2} [m_0 - (m + l)] \frac{1}{m},$$

после интегрирования которого, учитывая граничные условия при $m = m_0$, $l = 0$, получим

$$l = \frac{k_2 \cdot m_0}{k_2 - k_5} \left\{ 1 - (1 - x)^{\frac{k_5}{k_2}} - \frac{k_5}{k_2} x \right\}, \quad (2)$$

где $x = (m_0 - m)/m_0$ — глубина полимеризации. С другой стороны,

$$Q_s = \frac{Q_1(m_0 - m) + Q_2 l}{m_0 - m} \text{ или } l = \frac{Q_s - Q_1}{Q_2} (m_0 - m) = m_0 x \frac{\Delta Q}{Q_2},$$

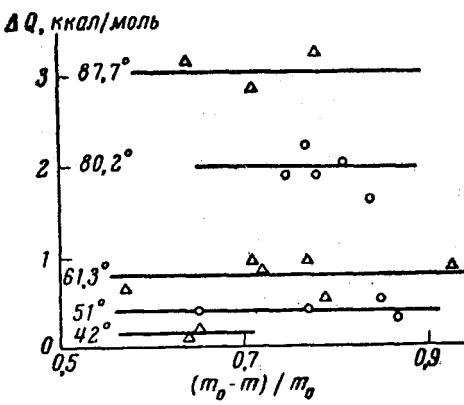
где Q_s — суммарный тепловой эффект реакции, определенный экспериментально (кал/моль), Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты реакций полимеризации роста и перекрецивания полимерных цепей соответственно (кал/моль).

После подстановки значения в уравнение (2) и преобразований получим

$$\Delta Q = \frac{Q_2 k_2}{k_2 - k_5} \left\{ \frac{1 - (1 - x)^{\frac{k_5}{k_2}}}{x} - \frac{k_5}{k_2} \right\}. \quad (3)$$

Следовательно, при параллельном течении элементарных реакций роста и перекрецивания цепей величина дополнительного теплового эффекта реакции полимеризации (ΔQ) должна зависеть от глубины полимеризации, особенно к концу процесса, так как в пределе, если бы была возможна реакция в), дополнительный тепловой эффект достиг бы теплового эффекта реакции перекрецивания цепей (Q_2) при полном завершении реакции полимеризации ($x = 1$).

На основании числового решения уравнения (3) легко убедиться, что величина дополнительного теплового эффекта должна увеличиться примерно в 2 раза при возрастании глубины полимеризации от 0,5 до 0,9. Между тем, согласно экспериментальным данным, такая зависимость отсутствует: экспериментальные точки величины дополнительного теплового эффекта для каждой температуры полимеризации ложатся в пределах ошибки измерений вокруг среднего значения (рис. 2). Более того, величина теплового эффекта, следовательно, и дополнительного теплового эффекта в пределах одной температуры, очевидно, не зависит ни от концентрации мономера, ни от концентрации катализатора. Например, в опытах при 51° концентрацию катализатора изменили примерно в 3 раза.



Условия и результаты опытов по полимеризации изопрена в растворе в бензине

Калориметрическая жидкость и температура полимеризации.	Взято						Характеристика полимера					
	изопрена, мл			раствора катализатора, мл			изопрена, мол/л			концентрация, мол/л		
	%	катализатора, мол/л	его концентрации, мол/л	растворителя, мл	изопрена, мол/л	изопрена	изопрена	изопрена	изопрена	изопрена	изопрена	изопрена
Метилали 42°	33	1,25	0,22	0,02	1,25	4,67	0,0016	0,557	64	60	0,756	45,8
Смесь ацетона и гексана, 51°	34	1,20	0,22	0,02	1,30	4,49	0,0016	0,537	65	34	0,734	45,9
	31	1,00	0,35	0,03	1,00	4,32	0,0013	0,451	65	—	0,842	46,2
	41	1,20	0,43	0,03	1,20	4,82	0,0016	0,640	77	56	1,29	46,2
	63	1,02	0,19	0,02	1,05	4,54	0,0017	0,586	85	—	1,19	46,3
	64	1,00	0,15	0,02	1,05	4,61	0,0014	0,602	87	34	1,20	46,1
	22	0,69	0,13	0,06	0,85	4,86	0,0041	0,353	57	—	1,19	46,5
	26	1,17	0,20	0,03	1,00	5,02	0,0025	0,625	77	—	2,23	46,8
Хлороформ, 61,3°	70	1,01	0,21	0,01	1,00	4,60	0,0014	0,492	71	49	1,77	46,8
	65	1,10	0,17	0,01	1,00	4,95	0,0011	0,603	79	60	2,16	46,4
	4	1,06	0,10	0,03	0,67	5,89	0,0017	0,682	93	170	2,46	46,7
	7	1,12	0,12	0,02	0,65	6,03	0,0013	0,554	72	180	1,96	46,7
	84	0,84	0,11	0,03	1,60	3,24	0,0012	0,429	77	100	1,02	48,2
	87	0,44	0,11	0,01	1,35	2,35	0,0006	0,238	78	—	0,553	47,9
Бензол, 80,2°	86	0,50	0,12	0,01	1,40	2,51	0,0008	0,278	81	133	0,646	48,0
	89	0,46	0,12	0,01	1,35	2,42	0,0006	0,267	84	107	0,61	47,6
	83	0,80	0,04	0,03	1,60	3,34	0,0005	0,414	75	256	0,963	47,9
Смесь пропилового спирта и воды, 87,7°	56	0,75	0,43	0,09	1,25	3,58	0,0055	0,403	78	214	0,461	49,3
	58	0,90	0,10	0,09	1,20	4,16	0,0041	0,440	71	266	0,479	48,9
	59	0,61	0,10	0,09	1,40	2,93	0,0043	0,264	64	—	0,225	49,2

тепловой же эффект оставался постоянным и равнялся $16,2 \pm 0,1$ ккал/моль.

В опытах при $61,3^\circ$ концентрацию мономера изменяли от 4,6 до 6,0 моль/л, а катализатора от 0,0011 до 0,0041 моль/л, но тепловой эффект оставался без изменения ($16,6 \pm 0,2$ ккал/моль, см. таблицу).

Постоянство величины дополнительного теплового эффекта в пределах одной температуры полимеризации может быть объяснено наличием внутримолекулярного взаимодействия активных центров полимеризации с

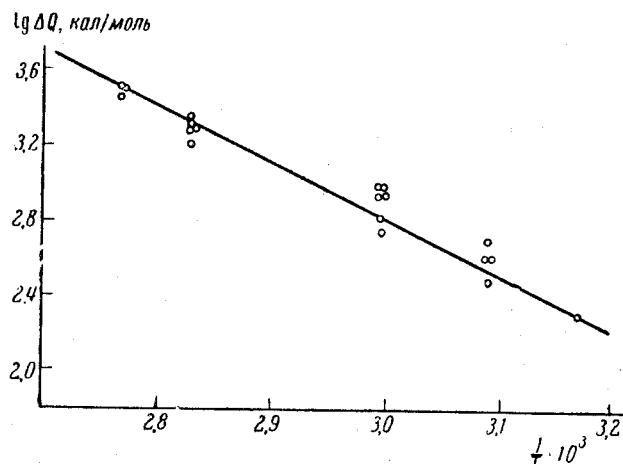
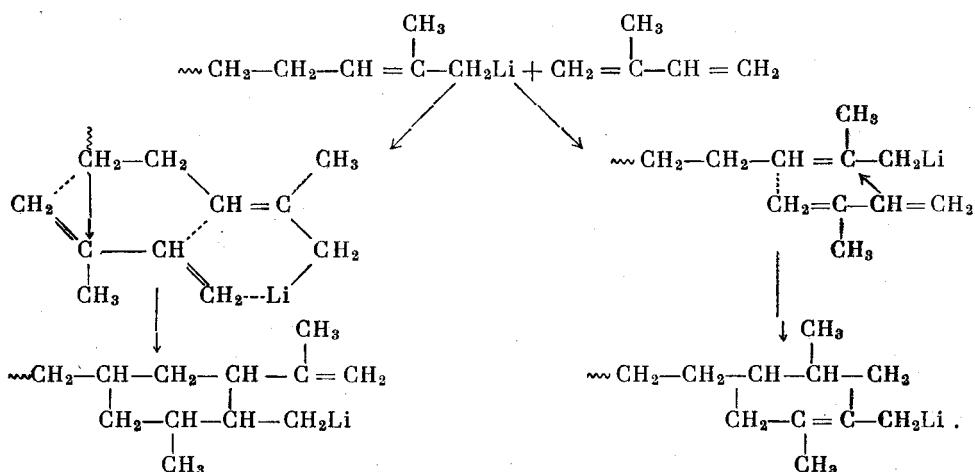


Рис. 3. Зависимость $\lg \Delta Q$ от $1/T$

двойными связями макромолекулы при участии молекул мономера. Иными словами, в процессе роста полимерных цепей часть двойных связей, ближе всего расположенных к активному центру, активируется и участвует в реакции роста полимерных цепей.

В качестве примера можно допустить, например, протекание реакций следующего вида:



Такого рода реакции приведут к возникновению небольших циклов вдоль цепи. Скорость реакции будет выражаться уравнением:

$$\frac{dl}{d\tau} = k_5 m^* \cdot m.$$

После деления приведенного уравнения на уравнение (1), интегрирования и подстановок получим:

$$-\frac{dl}{dm} = \frac{k_5}{k_2} \quad \text{или} \quad l = \frac{k_5}{k_2} (m_0 - m) = \frac{k_5}{k_2} m_0 x$$

и, наконец, после подстановки в уравнение (3)

$$\Delta Q = \frac{k_5}{k_2} Q_2, \quad (4)$$

т. е. получается зависимость, которая подтверждается экспериментально: величина дополнительного теплового эффекта в пределах одной температуры не зависит от концентрации мономера и катализатора, а также от глубины полимеризации.

Справедливость уравнения (4) может быть проверена экспериментально, если константы скорости реакций заменить значениями из уравнения Аррениуса:

$$\Delta Q = \frac{A_5}{A_2} \cdot Q_2 e^{-(E_5 - E_2)/RT}$$

или

$$\begin{aligned} \lg \Delta Q &= \\ &= \lg \frac{A_5}{A_2} + \lg Q_2 - \frac{E_5 - E_2}{2,3 R} \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Экспериментальные точки, если учесть относительно высокую погрешность измерений особенно в области низких температур, удовлетворительно ложатся вокруг прямой $\lg \Delta Q$ от $1/T$ независимо от начальных концентраций катализатора и мономера, а также глубины полимеризации (рис. 3). Разность между значениями кажущихся энергий активации реакции образования циклов и роста полимерных цепей оказалась равной 14 ± 2 ккал/моль. Следовательно, если принять величину кажущейся энергии активации реакции роста полимерных цепей равной 19,7 ккал/моль [1], то энергия активации реакции образования циклов будет 34 ± 4 ккал/моль. Величина произведения $(A_5/A_2) \cdot Q_2$ равна $9,2 \cdot 10^{10} \pm 10^2$ кал/моль. Приняв $Q_2 = 20\,000$, получим значение предэкспоненциального множителя $A = 2,3 \cdot 10^{22} \pm 10^3$. Высокое значение множителя A_5 указывает на то, что при реакции образования циклов отсутствуют особые стericеские препятствия и, очевидно, является весьма вероятной конфигурация переходного состояния, приводящая к образованию циклов в макромолекулах. Единственным препятствием для течения реакции при умеренных температурах служит высокая энергия активации реакции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные о зависимости величины теплового эффекта реакции полимеризации изопрена бутиллитием от температуры при различной глубине превращения мономера

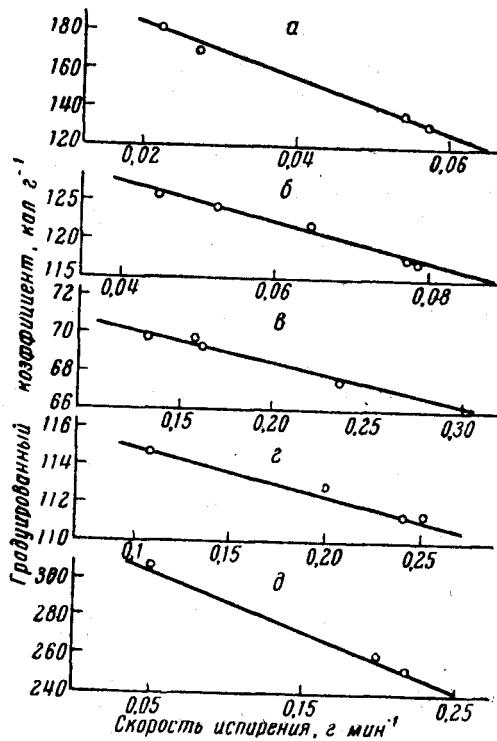


Рис. 4. Зависимость величины градуировочных коэффициентов от скорости испарения калориметрических жидкостей:

а — метилаль (т. кип. 42°); б — смесь ацетона и гексана (т. кип. 51°); в — хлорформ (т. кип. 61,3°); г — бензол (т. кип. 80,2°); д — смесь *n*-пропилового спирта и воды (т. кип. 87,7°)

и различных концентрациях мономера и катализатора служат убедительным доказательством наличия при катализитической полимеризации еще одной элементарной реакции, а именно: реакции образования циклических звеньев в макромолекулах в результате реакции между активным центром, близлежащей к нему двойной связью в макромолекуле и мономером.

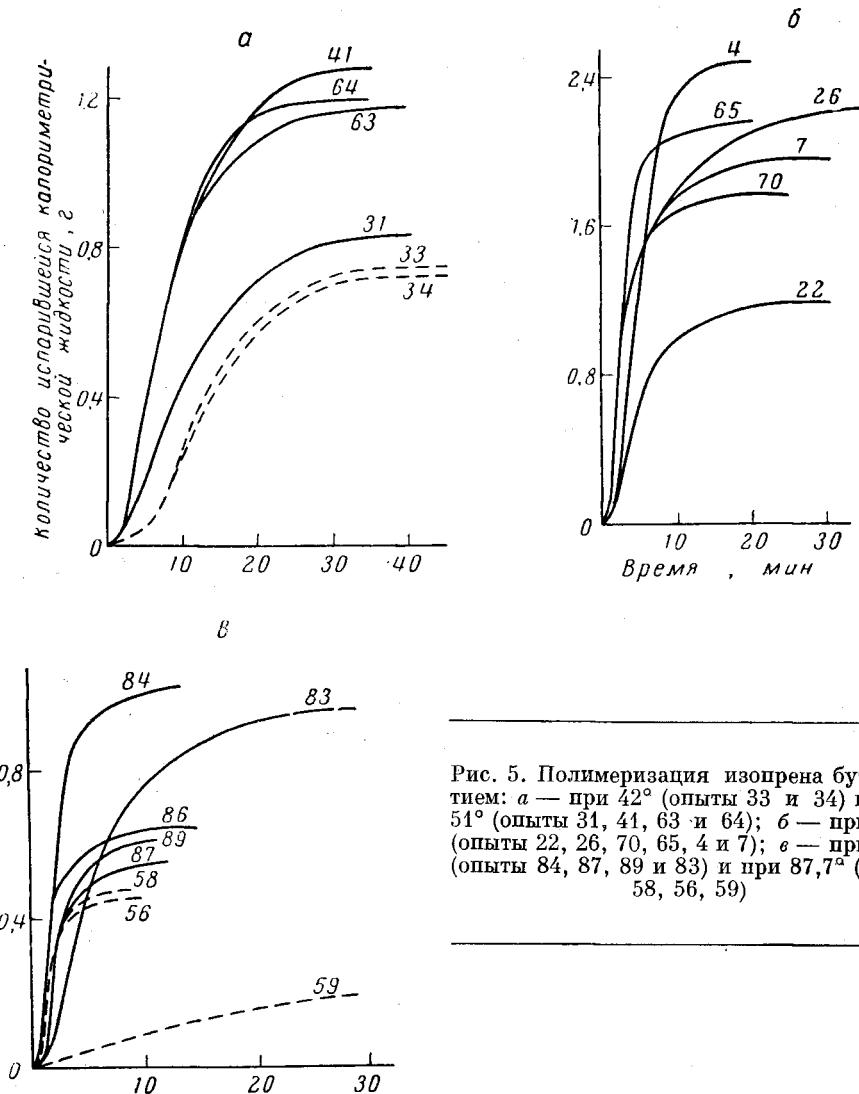


Рис. 5. Полимеризация изопрена бутиллитием: *a* — при 42° (опыты 33, 41, 63 и 64); *b* — при 61,3° (опыты 22, 26, 70, 65, 4 и 7); *c* — при 80,2° (опыты 84, 87, 89 и 83) и при 87,7° (опыты 58, 56, 59)

Аналогичная элементарная реакция отсутствует при полимеризации двухэтиленовых углеводородов при цепной, свободно радикальной полимеризации.

Экспериментальная часть

В качестве калориметрической жидкости применяли: диэтиловый эфир, т. кип. 35°; метилаль, т. кип. 42°; смесь ацетона (57%) и гексана (43%), т. кип. 51°; хлороформ, т. кип. 61,3°; бензол, т. кип. 80,2°; смесь *n*-пропилового спирта (28%) и воды (72%), т. кип. 87,7°.

При 80,2 и 87,7° из-за высокой скорости полимеризации скорость испарения калориметрической жидкости из сосуда Дьюара настолько велика, что не удается снимать гирьки с правой части весов. Поэтому в опытах при 80,2 и 87,7°, во-первых, была уменьшена концентрация изопрена в реакционной смеси с 4,5—5 до 2,5—3,5 моль/л, во-вторых, примерно в 2 раза снижена чувствительность аналитических весов, для

чего металлический цилиндр, подвешенный к правой части, был заменен цилиндром большего диаметра (10 мм вместо 5).

Условия и результаты опытов по градуировке прибора и по определению теплового эффекта реакции полимеризации приведены в таблице и на рис. 4 и 5, а, б, в.

В некоторых опытах определяли содержание суммы 1,2- и 3,4-звеньев изопрена в полимерах методом ИК-спектроскопии [9]: результаты получены следующие:

Опыт, №	63	4	7	59
Температура полимеризации, °С	51	61,3	61,3	87,7
Содержание 1,2- и 3,4-звеньев, %	6	8	7	7

В трех опытах определена непредельность полученных полимеров; результаты приведены ниже:

Опыт, №	33	86	58
Температура полимеризации, °С	42	80,2	87,7
Взято полимера, г	0,0571	0,0762	0,0521
» раствора бромиода, мл	25	25	25
Израсходовано 0,1 н. гипосульфита натрия ($F=0,961$) на титрование, мл:			
а) холостой пробы	54,7	54,5	54,5
б) раствора взятой навески полимера	35,9	32,3	39,1
в) раствора взятой навески полимера после добавления KJ_0_8	37,1	33,7	40,4
Йодное число, рассчитанное для $(C_5H_8)_n$	373,3	373,3	373,3
Йодное число, найденное с учетом реакции замещения	375,0	333,0	329,0
Непредельность, %	100,3	89,4	88,2

Выходы

1. Определены величины суммарных тепловых эффектов полимеризации изопрена бутиллитием в растворе в бензине и в интервале температур 42—87,7°.

2. Установлено, что величина суммарного теплового эффекта возрастает с повышением температуры полимеризации значительно больше, чем это вытекает на основании правила Кирхгофа.

3. Рассмотрены возможные причины наличия дополнительного теплового эффекта. Высказано соображение, что таковой является элементарная реакция образования циклов в полимерных молекулах, которая отсутствует при цепной свободно радикальной полимеризации двуэтиленовых углеводородов.

4. Энергия активации реакции образования циклов в полимерных молекулах равна 34 ± 4 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель $2,3 \cdot 10^{22} \pm 10^3$.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
15 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
2. N. Bekkedahl, J. Res. Nat. Bur. Standards, 19, 551, 1937.
3. N. Bekkedahl, Rubber Chem. and Technol., 9, 264, 1936.
4. D. Roberts, J. Res. Nat. Bur. Standards, 44, 221, 1950.
5. Х. С. Багдасарьян, Успехи химии, 17, 316, 1948.
6. И. В. Рокитянский, М. Ю. Леках, Синтетич. каучук, 9, 6, 1936.
7. В. Н. Львов, Ж. общ. химии, 7, 928, 1937.
8. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 929, 1947.
9. М. П. Бургова, А. А. Коротков, Изв. АН СССР, серия физ., 14, 452, 1950.

**THERMOCHEMICAL STUDY OF THE CATALYTIC POLYMERIZATION
OF ISOPRENE. II. EFFECT OF TEMPERATURE ON THE OVER-ALL HEAT
EFFECT OF THE BUTYLLITHIUM CATALYZED POLYMERIZATION OF ISOPRENE**

A. A. Korotkov, E. N. Marandzheva

S u m m a r y

The over-all heat effects (Q_s) of isoprene polymerization in the presence of butyllithium has been determined at various temperatures. Over the temperature range 42–87.7° Q_s increases from 15.7 to 19/kcal/mole. The value of Q_s increases much more with temperature than follows from Kirchoff's rule. Based on an analysis of the possible causes for the additional heat effect, the suggestion has been made that the latter is due to the elementary act of ring formation in the polymer molecules. The activation energy of the ring forming reaction is 34 ± 4 kcal/mole.