

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

*И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Л. М. Котова,
С. С. Кузьмина*

Изучение процесса полимеризации ацетиленовых углеводородов привлекает к себе в последнее время заметное внимание как способ получения полимеров с большим числом сопряженных связей в основной цепи. Большинство опубликованных работ посвящено полимеризации фенилацетилена [1—5]. На примере радиационной полимеризации этого мономера нами были установлены следующие основные кинетические особенности, характеризующие этот тип полимеризации [1]: 1) отсутствие бимолекулярного обрыва (скорость полимеризации пропорциональна первой степени скорости инициирования); 2) чрезвычайно малая эффективная энергия активации процесса радиационной полимеризации, в широком интервале температур как в жидкой, так и в твердой фазе; 3) отсутствие ингибирующего действия кислорода на процесс полимеризации; 4) значительное отклонение от аддитивности при радиационной полимеризации в растворе.

Кроме того, было отмечено, что для полимеров фенилацетилена, полученных различными способами [2—5], наблюдаются почти одинаковые и притом довольно малые молекулярные веса (1100—1500).

Поскольку основные кинетические закономерности ацетиленовой полимеризации, как это было показано ранее [3] на примере фенилацетилена, существенно отличаются от винильной полимеризации, изучение кинетики и механизма полимеризации ацетиленовых производных представляет и определенный теоретический интерес. Ранее мы предположили, что интересные кинетические особенности, обнаруженные нами при радиационной полимеризации фенилацетилена, связаны с ослаблением реакционной способности полимерного радикала по мере его удлинения. Ряд новых экспериментальных данных, полученных нами при изучении термоинициированной полимеризации фенилацетилена [8], привел нас теперь к уточнению и конкретизации этого предположения, формулируемого теперь так, что весь процесс в целом определяется энергичной передачей цепи через мономер с образованием радикала $RC \equiv C'$, неспособного к дальнейшему продолжению цепи (деградационный обрыв). В этой связи представляется интересным сравнить кинетическое поведение различных ацетиленовых мономеров. Целью данной работы и явилось изучение кинетики радиационной полимеризации гексина-1, циклогексил-ацетилена и октина-1.

Экспериментальная часть

Полимеризацию перечисленных выше мономеров проводили под действием ускоренных электронов с энергией 1,5 мэв. Методика облучения аналогична применявшейся ранее для изучения кинетики радиационной полимеризации фенилацетилена [3].

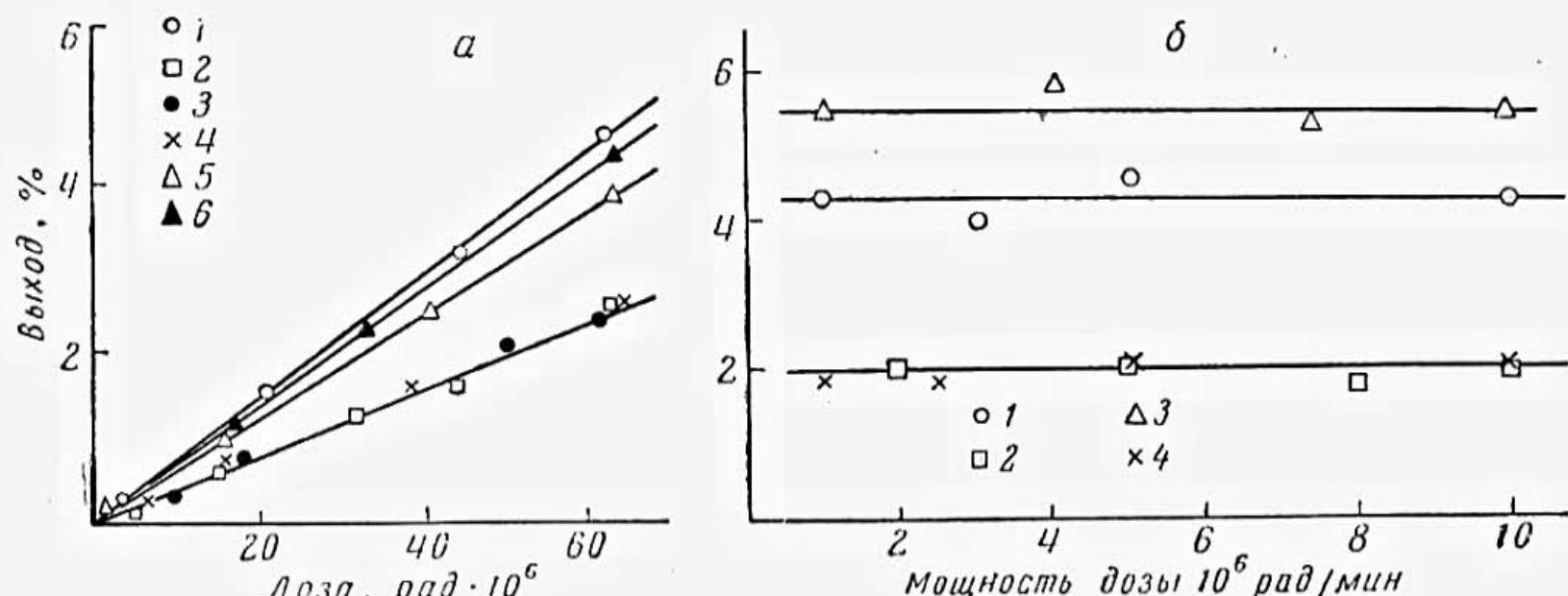
Изучалась только начальная стадия полимеризации, и глубина превращения не превышала 10—12%. Молекулярные веса полученных полимеров определяли изопиестическим методом. Получены также ИК-спектры синтезированных полимеров и установлено отсутствие у них сигнала ЭПР (в отличие от полифенилацетилена). В таблице приведены скорости полимеризации, радиационно-химические выходы полимеров G (число заполимеризовавшихся молекул мономера на 100 эв поглощенной энергии), их молекулярные веса и энергии активации. Для сравнения приведены данные о фенилацетилене.

**Кинетические закономерности радиационной полимеризации
ацетиленовых углеводородов**
(Температурный интервал — 196°—0°)

Мономер	$v, \% \cdot M\text{рад}^{-1}$	$G, \text{моль}/100 \text{ эв}$	Мол. вес M	Средняя длина це- пи	Энергия акти- вации, кал/моль
Гексин-1	$4 \cdot 10^{-2}$	7	900	11	~ 700
Октил-1	$6 \cdot 10^{-2}$	6	~1000	10	—
Циклогексилацетилен	$4 \cdot 10^{-2}$	5	1400	13	~ 1000
Фенилацетилен	$7 \cdot 10^{-2}$	9	1100	11	~ 700

Как видно из таблицы, скорости радиационной полимеризации убывают в ряду: фенилацетилен > октин > гексин, циклогексилацетилен. Выход всех трех полиацетиленов, так же как и полифенилацетиlena, растет прямо пропорционально дозе в широких пределах ее изменения.

Известно, что обычно радикальная полимеризация ингибируется кислородом. Между тем в случае полимеризации гексина-1 и циклогексилацетиlena в присутствии кислорода воздуха выход полимера при прочих равных условиях одинаков с выходом в вакууме, а при полимеризации октина-1, как и в случае фенилацетиlena, выход полимера даже увеличивается в присутствии кислорода.



Зависимость выхода полимера: *a* — от дозы при 0°, *б* — от мощности дозы при 60 Мрад при 0°

a: 1 — фенилацетилен в вакууме; 2 — гексин-1 (в атмосфере воздуха); 3 — гексин-1 в вакууме; 4 — циклогексилацетилен в вакууме; 5 — октин-1 в вакууме; 6 — октин-1 в атмосфере воздуха. *б:* 1 — фенилацетилен; 2 — гексин-1; 3 — фенилацетилен в атмосфере воздуха; 4 — циклогексилацетилен (1, 2, 4 — в вакууме)

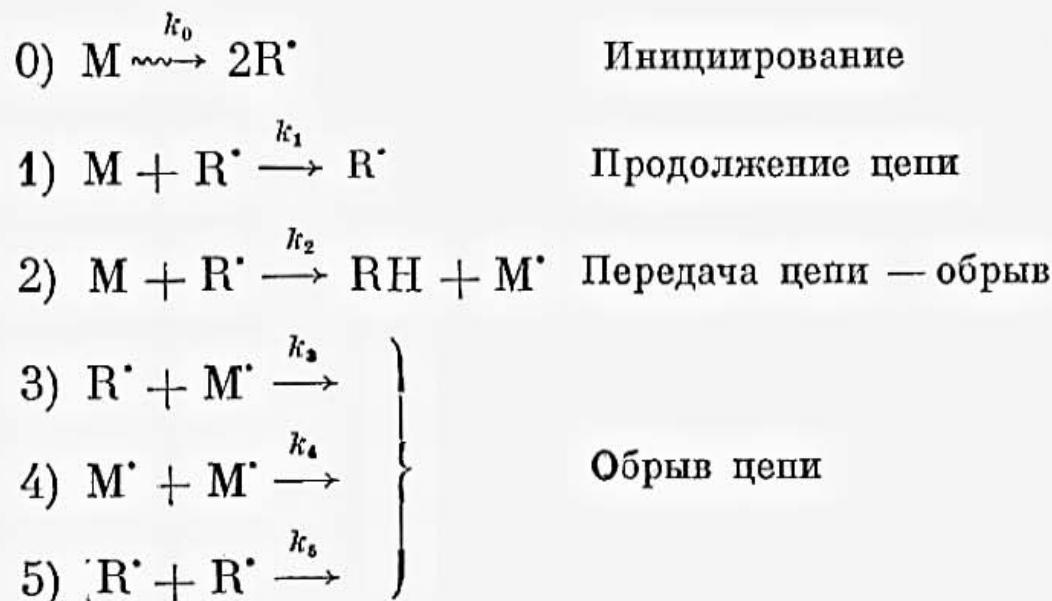
Для всех трех мономеров, как и ранее для фенилацетиlena, установлена характерная кинетическая особенность, очевидно общая для полимеризации ацетиленовых углеводородов: выход полимера при данной дозе и при температурах не только ниже, но и выше температуры плавления мономеров не зависит от мощности дозы (рисунок *б*). Таким образом, скорость полимеризации v пропорциональна даже в жидкой фазе первой степени интенсивности излучения ($v \sim I$), в отличие от типичного для радиационной полимеризации винильных мономеров соотношения $v \sim \sqrt{I}$, обусловленного бимолекулярным обрывом цепи.

Другой, не менее важной специфической особенностью радиационной ацетиленовой полимеризации является слабая температурная зависимость скорости полимеризации, отмеченная для всех трех мономеров, а ранее и для фенилацетиlena (см. таблицу). Принимая во внимание отсутствие энергии активации для радиационного инициирования, можно сделать вывод, что малость измеряемой энергии активации определяется спецификой сочетания различных цепных процессов. А коль скоро эти

же процессы участвуют и в термической полимеризации, измеряемая энергия активации в этом случае должна быть практически равна энергии активации инициирования, что и было показано нами для термоинициированной полимеризации фенилацетилена [7].

Обсуждение результатов

Экспериментальные факты показывают, что закономерности процессов ацетиленовой полимеризации во многом специфичны, а иногда даже диаметрально противоположны известным для обычной радикальной полимеризации. Как было показано нами раньше [3], все эти специфические особенности довольно хорошо объясняются, если предположить, что в процессе роста цепи образуются малоактивные радикалы, не способные к дальнейшему продолжению цепи. Представляется наиболее вероятным, что такие радикалы образуются в процессе передачи цепи через мономер, так как в молекуле мономера имеется подвижный ацетиленовый водород. Именно наличие подвижного водорода и обуславливает деградационную передачу цепи, аналогично известному ранее «аллильному обрыву». Кинетику такого процесса можно условно описать, пренебрегая для модельности различием радикалов на разных стадиях, следующим способом:



где R^\cdot — полимерный радикал, M^\cdot — радикал типа $R - C \equiv C^\cdot$, M — мономер.

Пренебрегая реакцией (5) из-за малой концентрации R^\cdot , получим, что скорость реакции радиационной полимеризации лежит в пределах от

$$W = -\frac{d[M]}{dt} = \left(2 + \frac{k_1}{k_2}\right) k_0 I [M], \quad (1)$$

если радикалы M^\cdot гибнут только в реакции (3), до

$$W = -\frac{d[M]}{dt} = \left(3 + \frac{2k_1}{k_2}\right) k_0 I [M], \quad (2)$$

если радикалы M^\cdot гибнут только в реакции (4).

Соответственно длина полимерной цепи оказывается равной $\nu = 2 + (k_1/k_2)$ или $\nu = 3 + 2(k_1/k_2)$. Поскольку молекулярный вес полимеров ацетиленовых углеводородов отвечает $\nu = 10-13$ (см. таблицу), отношение $k_1/k_2 = 8-11$ в случае (1) и $3,5-5$ в случае (2) — по-видимому, более отвечающим действительности, поскольку $[R^\cdot] \ll [M^\cdot]$. Следовательно, отношение вероятностей продолжения и передачи цепи для радиационной полимеризации ацетиленовых углеводородов оказывается примерно такое же, как и при инициировании перекисью бензоила, несмотря на различие природы радикала R^\cdot в реакции инициирования. Можно заключить, что отношение k_1/k_2 определяется свойствами не столько первичного радикала, сколько ацетиленовых углеводородов, т. е., что свободная валентность в растущей полимерной цепи все время сосредото-

чена в $-CR=CR'$ положении. При этом k_1/k_2 зависит от природы радикала R. В самом деле, пропорциональный величине k_0 радиационный выход радикалов из фенилацетилена равен 0,9, а из алкилацетиленов — 1,5—2 [6]. Между тем, как это видно из таблицы, скорость реакции полимеризации, напротив, наибольшая в случае фенилацетилена. Отсюда можно сделать качественный вывод о том, что отношение k_1/k_2 в несколько раз выше при $R=C_6H_5$, чем в случае $R=Alk$ или $R=C_6H_{11}$ (по данным [7] полимерная цепочка фенилацетилена построена «голова к хвосту», так что $R=C_6H_5$, $R'=H$). Представляется интересным исследовать зависимость отношения k_1/k_2 также и от R' .

Предложенный механизм позволяет понять и чрезвычайно малую энергию активации процесса полимеризации. Учитывая, что энергия активации инициирования $E_0 = 0$, из уравнения (1) получаем, что энергия активации всего процесса лежит в пределах от нуля до разности $E_1 - E_2$, также практически равной нулю, как это было показано нами при изучении термоинициированной полимеризации фенилацетилена [8].

В свете представления об автоингибиции мономером становится понятным и отсутствие ингибиции процесса кислородом, так как ингибирующее действие кислорода пренебрежимо мало по сравнению с «естественному» самоингибицированием мономером, более того — облучение в присутствии кислорода может приводить к возникновению более активных перекисных радикалов.

Выводы

1. Продолжено исследование радиационной полимеризации ацетиленовых углеводородов, начатое ранее [3] на примере фенилацетилена. Радиационным путем получены полимеры октина, гексина, циклогексилакетилена.

2. Для всех изученных производных ацетилена установлена необычная для радиационной полимеризации в жидкой фазе зависимость $v \sim I$ (скорость полимеризации пропорциональна скорости инициирования).

3. Наблюдалась чрезвычайно слабая температурная зависимость скорости радиационной полимеризации алкилацетиленов.

4. Предложен механизм, объясняющий полученные экспериментальные данные наличием сильной деградационной передачи цепи.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Вышней школы, Химия и химич. техн., 1, 122, 1958.
2. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
3. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
4. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучков, Высокомолек. соед., 2, 1246, 1960.
5. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
6. Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 2, 192, 1961.
7. У. Окамото, А. Gordon, F. Movsosvocius, Н. Hellman, W. Вгеппег, Chem. and chem. Ind., 49, 56, 1961.
8. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Высокомолек. соед., 5, 368, 1963.

RADIATION POLYMERIZATION OF ACETYLENIC HYDROCARBONS

I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, L. M. Kotova, S. S. Kuz'mina

S u m m a r y

As part of the investigation into the radiation polymerization of acetylenic derivatives begun earlier (3), a study was made of the radiation polymerization of octyne-1, heptyne-1 and cyclohexylacetylene. Like the case of phenylacetylene the rate of radiation polymerization of these monomers is proportional to the first degree of the radiation intensity. Polymerization of acetylenic derivatives is not inhibited by atmospheric oxygen. The polymerization rate is only slightly dependent upon the temperature. The results become understandable if one assumes considerable degradational chain transfer taking place.
