

УДК 66.095.264+678.742

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3
В БЕНЗОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $TiCl_4$

В. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Т. П. Максимова

Исследование полимеризации циклогексадиена-1,3 в различных растворителях [1—3] под действием $TiCl_4$ показало, что выход полимера в углеводородных растворителях (толуол, гептан) изменяется приблизительно пропорционально корню квадратному из концентрации $TiCl_4$, а при полимеризации в хлорсодержащих растворителях [4] выход полимера пропорционален концентрации $TiCl_4$ в первой степени. Для дальнейшего выяснения причин такого различия в настоящей работе была исследована кинетика полимеризации циклогексадиена-1,3 (ЦГД) в растворе в бензоле. Выбор бензола в качестве растворителя обуславливался также тем, что бензол, по-видимому, не является передатчиком реакционных цепей, поэтому исследование полимеризации ЦГД в бензоле под действием $TiCl_4$ не должно быть осложнено этим фактом. Кинетику полимеризации ЦГД исследовали при температурах от -60 до $+20^\circ$, концентрации ЦГД от 1 до 9,24 моль/л и концентрации $TiCl_4$ от 0,03 до 0,13 моль/л.

Экспериментальная часть

Циклогексадиен-1,3, полученный дегидратацией циклогексен-1-ола-3 [4], имел следующие константы: т. кип. $80,5^\circ$, d_{20}^{20} 0,8440, n_D^{20} 1,4746, $lg E$ 4,0 при λ_{max} 258 мμ (раствор ЦГД в гексане или спирте).

Бензол встряхивали с концентрированной серной кислотой и промывали слабым раствором едкого кали и водой, а затем сушили хлористым кальцием, кипятили, перегоняли и хранили над металлическим натрием. Перед опытом необходимое количество бензола снова перегоняли над натрием в атмосфере инертного газа. Четыреххлористый титан квалификации х. ч. в необходимом количестве перегоняли в атмосфере инертного газа в топкостенные ампулы, которые запаивали. $TiCl_4$ для опыта брали в виде раствора в бензоле из прибора Шленка. Опыты по полимеризации ЦГД проводили по методике, описанной ранее [5]. Реакцию прекращали добавлением в реакционную массу четырехкратного объема метилового спирта. Образовавшийся полимер освобождали от растворителя и других примесей высушиванием при $45^\circ/10$ мм до постоянного веса. Полимер пересаждали из бензольного раствора метиловым спиртом. Молекулярный вес полимеров определяли криоскопически.

Результаты

О кинетическом порядке полимеризации ЦГД по мономеру судили по результатам двух серий опытов. В первой серии опытов, проведенной при -40 , -20 , 0 и $+20^\circ$, исследовали зависимость выхода полимера от времени; во второй серии опытов, проведенной при 0° , исследовали зависимость выхода полимера от начальной концентрации мономера. В первой серии опытов концентрация ЦГД составляла 5,3 моль/л, а $[TiCl_4]$ — 0,12 моль/л. Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1 в коор-

динатах $\lg(1 - \alpha)$ и t , где α — количество образовавшегося полимера в долях от взятого мономера, а t — время в секундах. Опыты, проведенные при -40° , а также при большом времени полимеризации при -20 и 0° , не могут быть использованы для определения порядка реакции ввиду неомогенности реакционной массы при этих условиях. Бензол при -40° вымораживался, а образующийся полимер выпадал в осадок, увлекая за собой TiCl_4 .

Как видно из рис. 1, экспериментальные данные в координатах $\lg(1 - \alpha)$ от t удовлетворительно ложатся на прямые линии, поэтому можно считать, что полимеризация ЦГД является реакцией первого порядка по мономеру. Молекулярный вес полимера на разных стадиях полимеризации практически оказывается одинаковым.

Для полимеров, полученных в опытах 6 и 8 при -20° , было определено содержание Cl в переосажденном полимере; для полимера из опыта 6 содержание Cl равно 1,78%, а для полимера из опыта 8 — 2,75%.

Зависимость выхода полимера от исходной концентрации ЦГД была исследована при 0° , концентрации TiCl_4 0,053 моль/л и времени полимеризации 5 час. Результаты этих опытов представлены на рис. 2, а и в табл. 2. Как видно из этих данных, выход полимера в расчете на взятый

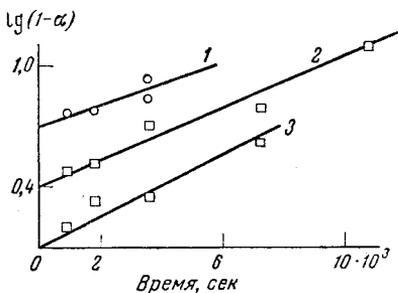


Рис. 1. Кинетический порядок по мономеру:

1— 20° , 2— 0° , 3— $+20^\circ$. Прямые 1 и 2 смещены по оси ординат на +0,4 и +0,8 единиц масштаба соответственно

Таблица 1

Зависимость полимеризации циклогексадиена-1,3 в бензоле от длительности реакции

Опыт, №	Концентрация, моль/л		Время реакции, сек.	Выход полимера, %	Мол. вес полимера
	ЦГД	TiCl_3			
Температура -40°					
1	5,22	0,129	3 600	32,9	1276±186
2	5,30	0,122	10 800	37,8	1318±30
3	5,24	0,121	18 000	35,6	906±204
4	5,30	0,115	36 000	64,3	—
Температура -20°					
5	5,30	0,125	900	18,9	—
6	5,30	0,124	1 800	22,7	673±25
7	5,30	0,120	3 600	35,3	883
8	5,19	0,126	3 600	49,8	1114±82
9	5,37	0,123	7 200	(84,8)	1223±67
Температура 0°					
10	5,30	0,120	900	23,2	—
11	5,30	0,120	1 800	31,6	1225
12	5,34	0,113	3 600	61,2	713±4
13	5,33	0,119	7 200	70,0	1026±91
14	5,27	0,120	10 800	88,1	1117±76
15	5,27	0,116	21 600	(88,2)	—
Температура 20°					
16	5,30	0,120	900	26,5	—
17	5,30	0,123	1 800	50,2	—
18	5,31	0,125	3 600	54,7	—
19	5,31	0,122	7 200	79,4	1123±72
20	5,30	0,120	9 000	98	—

в опыт ЦГД несколько убывает при увеличении концентрации последнего, однако при концентрациях примерно до 4 моль/л выход в пределах точности определения не зависит от концентрации мономера. Изменение молекулярного веса полимера в этой серии опытов также не показывает определенной зависимости от концентрации мономера. Таким образом, можно считать, что при достаточно низких концентрациях имеет место первый кинетический порядок по ЦГД.

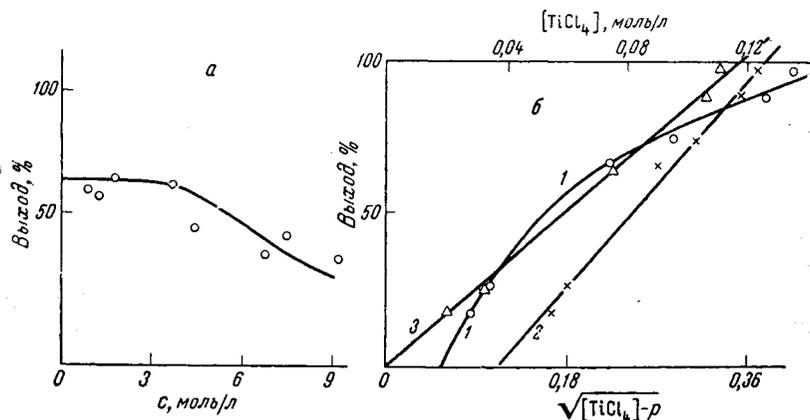


Рис. 2. Зависимость выхода полимера: а — от начальной концентрации циклогексана-1,3; б — от концентрации $TiCl_4$
 а: температура 0° , время — 5 час.; б: $[C_6H_6] = 5,30$ моль/л, время 5 час.; координаты: 1 — выход, % — $[TiCl_4]$; 2 — выход, % — $\sqrt{[TiCl_4]}$, $p = 0$; 3 — выход, % — $\sqrt{[TiCl_4] - p}$, $p = 0,024$

Зависимость выхода полимера от концентрации $TiCl_4$ была изучена при 0° . Соответствующие данные представлены в табл. 3 и на рис. 2, б (кривая 1). Как видно, точки ложатся на кривую, которая лишь при больших концентрациях $TiCl_4$ может быть приблизительно представлена

Таблица 2

Зависимость выхода полимера и его молекулярного веса от концентрации циклогексана-1,3
 (Температура 0° , продолжительность реакции 5 час., растворитель — бензол)

Концентрация, моль/л		Выход полимера, %	Мол. вес полимера
ЦГД	$TiCl_4$		
0,945	0,053	58	1258 ± 209
1,214	0,054	56,2	968 ± 6
1,72	0,050	61,7	823 ± 88
3,608	0,053	60,4	914 ± 88
4,42	0,054	45,2	—
6,73	0,049	36,5	—
7,38	0,051	43,0	1578
9,24	0,052	35,2	—

прямой. Точки же, соответствующие низким концентрациям $TiCl_4$, явно отклоняются от прямой. Те же данные представлены на рис. 2, б (кривая 2) в координатах «выход полимера ЦГД — $\sqrt{[TiCl_4]}$ ». В этих координатах точки более удовлетворительно ложатся на прямую линию. Можно было бы, казалось, считать, что кинетический порядок относительно концентрации $TiCl_4$ равен 0,5. Однако в таком случае прямая должна была бы проходить через начало координат. Между тем из кривой 2 рис. 2, б следует, что прямая отсекает положительный отрезок на оси абсцисс. Существование положи-

тельного отрезка на оси абсцисс показывает, что часть $TiCl_4$ не участвует эффективно в процессе полимеризации, возможно, в результате комплексообразования. Расчет показал, что эта часть соответствует концентрации $TiCl_4$, равной 0,024 моль/л. Если нанести на график выход полимера в зависимости от корня квадратного из концентрации $TiCl_4$, уменьшенной на эту величину, то экспериментальные точки ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 2, б, кривая 3).

Таблица 3

Зависимость выхода полимера циклогексана-1,3 от концентрации $TiCl_4$
(Температура 0°, продолжительность реакции 5 час.)

Концентрация, моль/л		Выход полимера, %	Мол. вес полимера	$\sqrt{[TiCl_4]}$	$\sqrt{[TiCl_4]-0,024}$
ЦГД	$TiCl_4$				
5,40	0,0276	18,3	875±54	0,166	0,06
5,32	0,0336	26,4*	824±114	0,183	0,09
5,27	0,074	65,9	776±70	0,272	0,07
5,32	0,0953	74,5	940±80	0,309	0,267
5,30	0,126	88,9	—	0,352	0,319
5,13	0,135	98,1	1144	0,367	0,339

* Содержание хлора в полимере 2,41%.

Таким образом, с учетом неэффективной части $TiCl_4$ кинетический порядок по $TiCl_4$ в бензоле равен 0,5. Следует отметить, что молекулярный вес не показывает определенной зависимости от концентрации $TiCl_4$.

Таблица 4

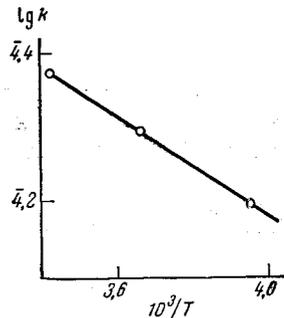
Зависимость выхода полимера полициклогексана-1,3 и его молекулярного веса от температуры
(Продолжительность реакции 10 час.)

Концентрация, моль/л		Температура, °С	Выход полимера, %	Мол. вес полимера
ЦГД	$TiCl_4$			
5,29	0,124	-60	43,0	815
5,32	0,126	-40	64,3	703±135
5,32	0,122	-20	82,6	1035±38
5,33	0,122	0	96,7	981±10
5,31	0,122	20	100	889

Кроме описанных выше количественных данных, следует упомянуть качественное наблюдение об образовании комплекса между $TiCl_4$ и бензолом, а также комплекса между $TiCl_4$ и ЦГД, о чем можно было судить по изменению цвета. Так, при сливании бензола и раствора $TiCl_4$ наблюдается появление окраски желтоватого цвета с зеленоватым оттенком, а сливание $TiCl_4$ и ЦГД приводит к появлению темно-коричневой окраски.

Исследование зависимости выхода и молекулярного веса полимера от температуры показало (табл. 4), что выход полимера увеличивается с повышением температуры, а молекулярный вес полимера в опытах при различных температурах практически не зависит от последней и лежит в пределах 700—1000.

Данные табл. 4 указывают на низкий температурный коэффициент полимеризации ЦГД и соответственно на низкую энергию активации. Последняя была вычислена из данных табл. 1 и рис. 1. По наклону прямой на рис. 1 были найдены значения k и отложены на рис. 3 как функции $1/T$. Энергия активации, вычисленная из этого графика, оказалась равной 1500 кал/моль.

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$

Константы скорости полимеризации циклогексадиена-1,3, вычисленные из наклонов прямых на рис. 1, таковы:

Температура, °С	-20	0	20
$k \cdot 10^5$, сек ⁻¹	15,7	19,8	23,8

Обсуждение результатов

Первый кинетический порядок полимеризации ЦГД указывает на то, что процесс инициирования начальных цепей не зависит от концентрации ЦГД. Принимая простейшую форму уравнения скорости полимеризации:

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_8]}{dt} = k_p k_o^{-1/2} \cdot v_{\text{иниц}}^{1/2} \cdot [\text{M}]$$

(где k_p — константа роста цепей, k_o — константа обрыва, $v_{\text{иниц}}$ — скорость инициирования), можно видеть, что при первом порядке процесса полимеризации по мономеру концентрация последнего не может входить в выражение для скорости инициирования. Это не значит, однако, что мономер не участвует в процессе инициирования. Если, как на это указывают приведенные выше качественные наблюдения, между ЦГД и TiCl_4 образуется комплекс, константа стабильности которого достаточно велика, то концентрация иницирующего комплекса не будет зависеть от концентрации мономера, присутствующего в большом избытке. В таком случае скорость инициирования также не будет зависеть от концентрации мономера. Таким образом, сопоставление результатов по определению кинетического порядка полимеризации и качественные наблюдения об образовании комплекса между ЦГД и TiCl_4 говорят о том, что этот комплекс должен характеризоваться достаточно высокой константой стабильности.

Половинный кинетический порядок по TiCl_4 , который, согласно сказанному выше, находится в виде достаточно прочного комплекса с ЦГД, говорит о том, что обрыв растущих цепей является бимолекулярным процессом. Этот результат, полученный при использовании бензола в качестве растворителя, совпадает с ранее полученными данными [2, 3] при полимеризации в гептане и толуоле и отличается от данных для хлорсодержащих растворителей, где порядок по TiCl_4 близок к единице. Таким образом, получено новое подтверждение об отличии характера обрыва растущих цепей при полимеризации ЦГД в растворе в углеводородах, с одной стороны, и в растворе в хлорпроизводных, с другой.

Выводы

1. Полимеризация циклогексадиена-1,3 в бензольном растворе приблизительно описывается уравнением первого порядка по мономеру, а кинетический порядок по TiCl_4 близок к 0,5.

2. Качественные наблюдения об образовании комплекса между TiCl_4 и циклогексадиеном-1,3 вместе с первым кинетическим порядком по циклогексадиену-1,3 указывают на высокую стабильность такого комплекса.

3. Энергия активации полимеризации циклогексадиена-1,3 в исследованных условиях составляет 1500 кал/моль.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
18 V 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Л. Г. Цыкало, К. А. Жавнерко, Докл. АН БССР, 3, 95, 1959.
2. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Т. П. Максимова, Сборник научных работ ИФОХ АН БССР, 1961, № 9, стр. 80.
3. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Т. П. Максимова, там же, стр. 88.
4. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Н. П. Емельянов, Авт. свид. № 110964, 1958.
5. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, Т. П. Максимова, Сборник научных работ ИФОХ АН БССР, 1961, № 9, стр. 96.

KINETICS OF $TiCl_4$ INDUCED POLYMERIZATION OF CYCLOHEXA-1,3-DIENE IN BENZENE SOLUTION

B. V. Erofeev, S. F. Naumova, T. P. Maksimova

Summary

The polymerization of cyclohexa-1,3-diene in benzene solution under the action of $TiCl_4$ has been investigated at temperatures from -60 to $20^\circ C$. It has been shown that the reaction is first order with respect to the monomer and $1/2$ order with respect to $TiCl_4$. The molecular weight is not unambiguously related to the concentration of monomer or catalyst (initiator) in the limits investigated, nor does it show a straightforward dependence on the degree of polymerization or the temperature, manifesting values from 700 to 1000 in different experiments. A study of the temperature dependence of the polymer yield showed that the latter and the rate of reaction increase with increasing temperature. The activation energy has been calculated to be 1500 cal/mole.