

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 6

УДК 541(64+127):547.316

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*M. A. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная,
Б. С. Минаева*

Изучена кинетика анионной полимеризации фенилацетиlena (ФА) в среде гептана – гексаметилфосфортиамид, вычислены порядки реакции по мономеру и инициатору, константы скорости, энергия активации. Степень диссоциации полифенилапетилениллития, а также симбатность изменения выхода полимера и электропроводность реакционных смесей позволяют сделать предположение о свободно-анионном механизме процесса полимеризации ФА на *n*-C₄H₉Li. Широкое ММР полимера и наличие C≡C-связей в макромолекуле ПФА свидетельствуют о протекании реакций передачи цепи на мономер.

Как было показано нами ранее [1–3], полимеризация фенилацетиlena (ФА) с использованием в качестве инициатора *n*-C₄H₉Li протекает только в среде полярных сильно сольватирующих растворителей: ДМФ, ДМСО, гексаметилфосфортиамид (ГМФТА). При этом получается полимер с молекулярной массой от 500 до 5000 и выходом до 90 %. Изучение реакции в среде ГМФТА показало, что в этих условиях не протекает реакция металлизации ФА, а инициирующей стадией является присоединение *n*-C₄H₉Li по тройной связи мономера. Высокие скорости полимеризации в среде ГМФТА, затрудняющие изучение кинетических закономерностей, значительно снижаются при использовании смешанного растворителя гептан – ГМФТА (61 : 39 об. %).

В данной работе приведены результаты исследования анионной полимеризации ФА в смешанном растворителе гептан – ГМФТА в присутствии *n*-C₄H₉Li. Кинетические данные, полученные дилатометрическим методом, приведены в табл. 1 и на рис. 1. Отличительной чертой процесса полимеризации является неполная конверсия мономера. Этот факт, не характерный для анионной полимеризации, был замечен нами также и при использовании в качестве растворителя ГМФТА и объяснен дезактивацией мономера полисопряженной системой образующегося полимера [2].

Характерной особенностью кинетических кривых полимеризации ФА при температурах 30 и 40° является наличие индукционного периода, продолжительность которого составляет 9 и 8 мин.; при повышении температуры до 60° и выше период индукции практически исчезает. С увеличением температуры возрастает и скорость полимеризации. Приведенные в табл. 1 порядок реакции по мономеру и константы скорости в изученном интервале температур определяли из графической зависимости lg W от lg [M]. Кинетический порядок по мономеру равен единице. Порядок реакции по инициатору, также равный единице, определяли из соотношения:

$$n = \frac{\lg (W_{01}/W_{02})}{\lg (c_{01}/c_{02})},$$

где W_{01} и W_{02} — начальные скорости при разных начальных концентрациях инициатора c_{01} и c_{02} . Следовательно, общее уравнение для выражения скорости полимеризации ФА на $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ можно записать в виде $W=k[\text{M}]c$ (c — концентрация $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$). Энергия активации, определенная из зависимости $\ln k$ от $1/T$, оказалась равной $8,7 \pm 1,4$ ккал/моль.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами изучения кинетики полимеризации ФА в ГМФТА [4]. Константы скорости, приведен-

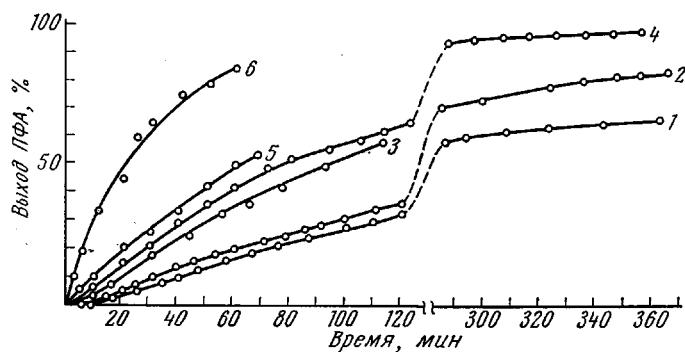


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ФА при 30 (1), 40 (2), 60 (3, 4, 6), 70° (5); [ФА], моль/л: 0,37 (1, 4), 0,35 (2), 0,34 (3), 0,36 (5, 6); [$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$], моль/л: 0,037 (1); 0,035 (2, 4); 0,02 (3); 0,036 (5); 0,05 (6)

ные в табл. 1, являются суммарными константами скорости полимеризации ФА. Выполненные нами исследования не достаточны для раздельного определения k_i и k_p . Однако принимая во внимание S-образный характер кинетических кривых и наличие периода индукции, мы можем высказать некоторые соображения об относительных значениях k_i и k_p . Можно предположить, что появление индукционного периода, по-видимому, связано со значительным отличием k_i и k_p при температурах 30 и 40° аналогично тому, как наличие индукционного периода при полимеризации стирола на $C_4\text{H}_9\text{Li}$ соответствовало соотношению $k_i/k_p \leq 10^{-1}$ [5]. Уменьшение и практически полное исчезновение индукционного периода при 60 и 70° свидетельствует, по-видимому, о значительном увеличении k_i по сравнению с k_p при этих температурах. Первый порядок по инициатору свидетельствует о том, что в среде использованного нами смешанного растворителя реак-

Таблица 1
Результаты кинетического исследования полимеризации ФА

T, °К	Концентрация, моль/л		Порядок реакции		K , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$
	ФА	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	по ФА	по инициатору	
303	0,37	0,037	1	—	$3,9 \cdot 10^{-3}$
	0,37	0,037			$3,9 \cdot 10^{-3}$
313	0,35	0,035	1	—	$5,5 \cdot 10^{-3}$
333	0,37	0,035	1	1	$1,23 \cdot 10^{-2}$
	0,37	0,034			$1,38 \cdot 10^{-2}$
	0,34	0,02	—		—
333	0,37	0,05	—		—
343	0,36	0,036	1	1	$2,4 \cdot 10^{-2}$
	0,35	0,035	1		$2,1 \cdot 10^{-2}$

ционные катализитические центры находятся не в виде ассоциатов, а в мономерной форме. Ранее было показано [6, 7], что при полимеризации диеновых углеводородов в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ использование полярных сольватирующих растворителей: ГМФТА ($\epsilon=30$), ТГФ ($\epsilon=7,4$) и ДМЭ ($\epsilon=5,50$) способствует разрушению ассоциатов и протеканию реакции полимеризации на ионных парах или на свободных ионах [7]. В связи с этим интересно было исследовать природу активных центров в использованном нами смешанном растворителе, для которого $\epsilon=10$ [6]. Результаты

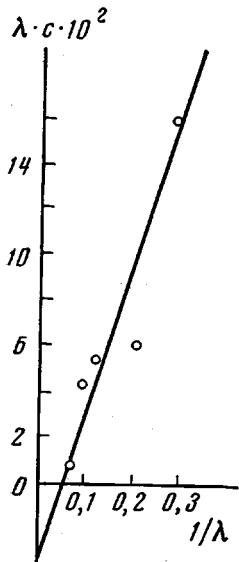


Рис. 2

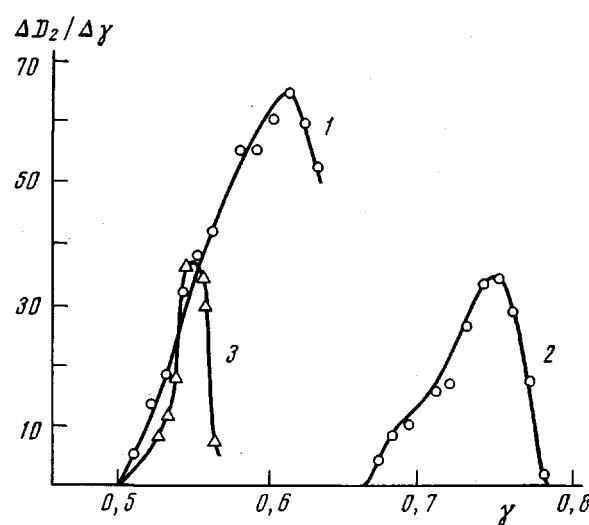


Рис. 3

Рис. 2. Электропроводность полифенилацетилениллития в смеси гептан – ГМФТА при 21°

Рис. 3. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования ПФА, полученного при мольном соотношении $[\text{ФА}]/[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 15$ (1), 10 (2) и ПФА, отмытый метанолом от низкомолекулярной фракции (3) (γ – объемная доля осадителя)

таты, полученные при изучении концентрационной зависимости электропроводности * полифенилацетилениллития при 21° , представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Экспериментально определенная эквивалентная электропроводность λ связана с K_d следующим уравнением Крауса и Брея [8].

$$c_n \lambda = -K_d \lambda_\infty + K_d \lambda_\infty^2 / \lambda, \quad (1)$$

где λ и λ_∞ – эквивалентные электропроводности при данной концентрации и бесконечном разбавлении; c_n – концентрация ионных пар. Используя уравнение (1), K_d и λ_∞ определяли из графической зависимости $c_n \lambda$ от $1/\lambda$. Так как степень диссоциации $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$, полученные значения λ_∞ и λ были использованы для расчета α при различных концентрациях (табл. 2). Полученные значения степени диссоциации позволяют сделать вывод о значительном содержании свободных ионов в реакционной смеси.

В табл. 3 приведены данные, позволяющие оценить роль свободных ионов в полимеризации ФА в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Обсуждая данные

* Авторы благодарят Э. С. Петрова за предоставление возможности измерения электропроводности растворов и обсуждение результатов.

табл. 3, необходимо заметить, что сольватирующая способность растворителей по отношению к катиону Li^+ увеличивается в ряду: ДМФ < ДМСО < <ГМФТА (анионы практически не сольватируются данными растворителями). Данное обстоятельство, и увеличение вязкости в том же ряду растворителей должны приводить к уменьшению подвижности ионов, а следовательно, и к уменьшению электропроводности. В действительности же, электропроводность увеличивается в 100 раз. При одинаковых начальных концентрациях мономера и инициатора увеличение λ реакционных смесей

Таблица 2

Концентрационные зависимости электропроводности полифенилацетиллиния

c_{II} , моль/л	R, ом	Удельная электропро- водность $\chi = K^* / R$, см ⁻¹ ·ом ⁻¹	Эквивалентная электропровод- ность $\lambda = \frac{\chi}{c_{\text{II}}^{**}}$, см ² ·ом ⁻¹ ·с-экв ⁻¹	$c_{\text{II}} \lambda$	$\lambda_{\infty} = 23$	
					1/ λ	$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$
$4,7 \cdot 10^{-2}$	120	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,4	$16 \cdot 10^{-2}$	0,29	0,15
$1,2 \cdot 10^{-2}$	285	$6,1 \cdot 10^{-5}$	5,0	$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,21
$6,6 \cdot 10^{-3}$	340	$5,8 \cdot 10^{-5}$	8,7	$58 \cdot 10^{-3}$	0,11	0,38
$5,0 \cdot 10^{-3}$	420	$4,7 \cdot 10^{-5}$	9,4	$47 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,41
$6,0 \cdot 10^{-4}$	2200	$9,0 \cdot 10^{-6}$	15,0	$90 \cdot 10^{-4}$	0,065	0,65

* $K = 0,02$ см⁻¹ — постоянная ячейки. ** c_{II} — число г-экв/м.л.; $K_D = 1,1 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 3

Изменение электропроводности реакционных смесей при полимеризации ФА
в различных растворителях
([n-C₄H₉Li] = 9 · 10⁻³, [ФА] = 9 · 10⁻² моль/л при 70°)

Характеристики растворителей			R, ом	χ , ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ , ом ⁻¹ ·см ² · с-экв ⁻¹	Выход ПФА за 2 часа, %
	растворитель	ε				
ГМФТА	30	3,17(20°)	$3 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	1,0	90
ДМСО	49	2,0(25°)	$8 \cdot 10^3$	$0,35 \cdot 10^{-5}$	0,4	90
Гептан+ГМФТА	10	1,6(20°)	$2,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,1	70
ДМФ	36	0,38(15°)	$3,6 \cdot 10^5$	$0,77 \cdot 10^{-7}$	0,01	20

должно соответствовать в данном случае увеличению степени диссоциации α . С увеличением λ , как видно из табл. 3, наблюдается повышение выхода полифенилацетилена (ПФА) за одно и то же время, т. е. увеличение средней скорости полимеризации. Сопоставление выхода ПФА и λ (а следовательно и α) позволяет сделать предположение об анионном механизме полимеризации ФА с участием свободных ионов.

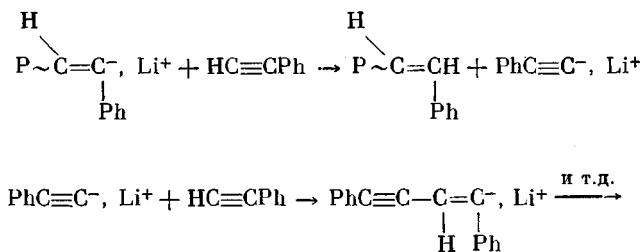
Приведенные ниже данные по изменению M_n для ПФА на разных степенях конверсии при 60° ([ФА] = 0,6 моль/л, [n-C₄H₉Li] = 0,06 моль/л) свидетельствуют о том, что молекулярная масса возрастает при увеличении конверсии мономера, что характерно для полимеризации на «живых» цепях.

Время полимеризации, мин.	30	70	130
Конверсия ФА, %	22	49	70
M_n	730	920	1000

Незначительное увеличение M_n полифенилацетилена, по-видимому, может свидетельствовать о наличии реакции обрыва молекулярной цепи.

Известно, что при анионной полимеризации часто наблюдается передача цепи за счет взаимодействия растущих активных центров с протонодонорными молекулами растворителя, мономера или полимера. В этих случаях реакция протекает по типу «живущих» центров, а не «живущих» полимеров [8].

Фенилацетилен обладает подвижным атомом водорода и является слабой С—Н-кислотой ($pK_a=21$) [9]. Поэтому можно ожидать, что при полимеризации ФА может происходить взаимодействие протона мономера с активным центром, приводящее к обрыву «живых» цепей и передаче активного центра на мономер. О сохранении «живущих» центров в реакционной смеси свидетельствует тот факт, что добавленная после завершения полимеризации новая порция мономера вновь вступает в реакцию. Обрыв молекулярных цепей с сохранением «живущих» центров осуществляется по типу реакции металлизации



Образующийся ацетиленид лития, как было показано нами и в работе [4], способен инициировать рост новой полимерной цепочки. Таким образом, в результате передачи цепи на мономер в ПФА должна присутствовать тройная связь в качестве концевой группы. Действительно, в ИК-спектрах полученных полимеров присутствует полоса 2200 cm^{-1} , которую мы приписываем валентным колебаниям С≡С-связей, причем с увеличением концентрации мономера в реакционной смеси интенсивность этой полосы возрастает. Наличием реакции передачи цепи на мономер можно объяснить широкое ММР полученных полимеров, о котором свидетельствует [10] широкий интервал значений γ (рис. 3).

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о свободно-анионном механизме полимеризации ФА на $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, характеризующемся реакцией передачи цепи на мономер.

ФА получали из стирола по методике [11], сушили и дважды перегоняли над молекулярными ситами в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип. $50^\circ/14 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,5484$. ГМФТА сушили над молекулярными ситами и непосредственно перед использованием трижды перегоняли в вакууме при т. кип. $68-70^\circ/1 \text{ tor}$ на свежепрокаленные молекулярные сите марки 4 А, $n_D^{20} 1,4582$. О чистоте смешанного растворителя ГМФТА — гептан судили по отсутствию выделения бутана при добавлении $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Гептан чистили по обычной методике [12] и сушили над $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

Кинетику полимеризации ФА в смеси гептан — ГМФТА изучали дилатометрическим методом. Дозировку ФА и катализатора в предварительно тренированный дилатометр осуществляли в условиях высокого вакуума. ПФА высаживали в десятикратный объем 1%-ного водно-метанольного (5 : 1) раствора NaCl.

Измерение электропроводности осуществляли в предварительно тренированной и промытой раствором C_4H_9Li ячейке с платиновыми цилиндрическими электродами. Сопротивление измеряли с помощью универсального моста Е7-4.

M_n определяли криоскопическим методом в бензole. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Турбидиметрическое титрование ПФА осуществляли на фотоэлектрическом турбидиметре в системе растворитель (ТГФ) — осадитель (водно-метанольная смесь) (1 : 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. A. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Г. А. Орешкина*, Высокомолек. соед., *B12*, 870, 1969.
 2. *Н. Ф. Зализная*, Нефтехимический синтез и высокомолекулярные соединения, Сборник работ молодых ученых, «Наука», 1973, стр. 308.
 3. *M. A. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Н. А. Кубасова*, ВИНИТИ, Деп. № 1187-75 от 29 апреля 1975 г.
 4. *A. A. Берлин, А. И. Каданцева, М. А. Мухин, А. А. Иванов*, Высокомолек. соед., *A17*, 821, 1975.
 5. *M. Morton, L. J. Fetter, E. F. Bostick*, *J. Polymer Sci.*, *C 1*, 311, 1963.
 6. *А. Х. Багдасарьян*, Диссертация, 1970; *А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов*, Докл. АН СССР, *198*, 1077, 1971.
 7. *А. Р. Гантмахер*, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под. ред. В. А. Каргина, «Наука», 1969.
 8. *C. A. Kraus, J. Bray*, *J. Amer. Chem. Soc.*, *35*, 1315, 1913.
 9. *Г. Норман*, Успехи химии, *39*, 990, 1970.
 10. *А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданов, А. Л. Изюмников*, Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров, «Химия», 1964.
 11. *Н. Вейганд-Хильгетаг*, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968.
 12. *А. Вайсбергер, Э. Проккаузэр, Д. Ж. Риддик, Э. Турс*, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1959.
-