

УДК 541(515+64):547.314

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБРЫВ ЦЕПИ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ**

Чаусер М. Г., Кольцова Л. С., Кузав А. И., Черкашин М. И.

Изучена кинетика термической полимеризации фенил- и β -дейтерофенилацетилена в массе при 393–423 К. Неизменность реакционной способности растущего макрорадикала при степенях полимеризации $j \geq 3-4$ в случае термического и $j \geq 6$ в случае инициированного процесса наряду с низкими ММ и узким ММР продуктов радикальной полимеризации арилацетиленов свидетельствуют о том, что обрыв цепи осуществляется внутримолекулярной циклизацией растущего конца с образованием циклогексадиенильного радикала, который стабилизируется путем внутри- или межмолекулярного переноса атома водорода в стадии, не лимитирующей скорость полимеризации.

В настоящее время общеприняты представления о том, что обрыв кинетической цепи при синтезе полисопряженных систем по радикальному механизму обусловлен инактивацией реакционного центра вследствие делокализации неспаренного электрона по цепи сопряжения [1, 2]. Эти представления базируются прежде всего на кинетических закономерностях полимеризации арилацетиленов и независимости низкой ММ образующихся продуктов от условий их получения.

Однако экспериментальные данные последних лет – предположение о наличии циклогексадиеновых структур в макромолекулах, полученных радикальной полимеризацией полиарилацетиленов [3, 4], независимость вероятности роста цепи от ее длины при радикальной полимеризации 2-метил-5-этинилпиридина [5] и высокие ММ продуктов каталитической полимеризации фенилацетилена (ФА) [6–9] не согласуются с общепринятыми представлениями.

В этой связи нами исследована кинетика радикальной полимеризации ФА и β -дейтерофенилацетилена (ДФА), а также состав и ММР продуктов полимеризации ФА, ДФА и *n*-хлорфенилацетилена (ХФА).

ФА очищали, как описано ранее [9].

Содержание ДФА в образце, полученном реакцией обмена между ФА и D_2O согласно [10], было не менее 99%.

ХФА, синтезированный по методике [11], после возгонки имел т. пл. 316–317 К. 2,2'-Азо-бис-(5-гидрокси-2-метил)пентанитрил (АГМП) после осаждения из раствора в хлороформе в *n*-гексан имел т. пл. 352–362 К.

Растворители и аргон очищали по обычным методикам.

Термическую полимеризацию ФА, ДФА и ХФА в массе и в растворе в *n*-ксилоле при 387–433 К проводили в продутых и запаянных под аргоном ампулах.

ФА в массе под действием АГМП при 343 К полимеризовали в реакторе, снабженном трубкой для ввода аргона, обратным холодильником и мешалкой. Загрузка мономера 30 г, концентрация инициатора 3 вес. %.

Для выделения высокомолекулярной и низкомолекулярной фракции продукты полимеризации осаждали обычно из 5%-ного бензольного раствора в 10-кратный по объему избыток метанола. Выпавший осадок и остаток после упаривания фильтрата под вакуумом высушивали под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса.

Реакцию поликонденсации продуктов полимеризации ФА под действием АГМП с *n*-толуилендициозианатом и ПЭГ проводили в массе при комнатной температуре. Содержание гидроксильных групп в исходном полифенилацетилене определяли методом ацетилирования [12].

Конверсию мономеров и ММР продуктов полимеризации находили методом ГПХ аналогично описанному в работе [5].

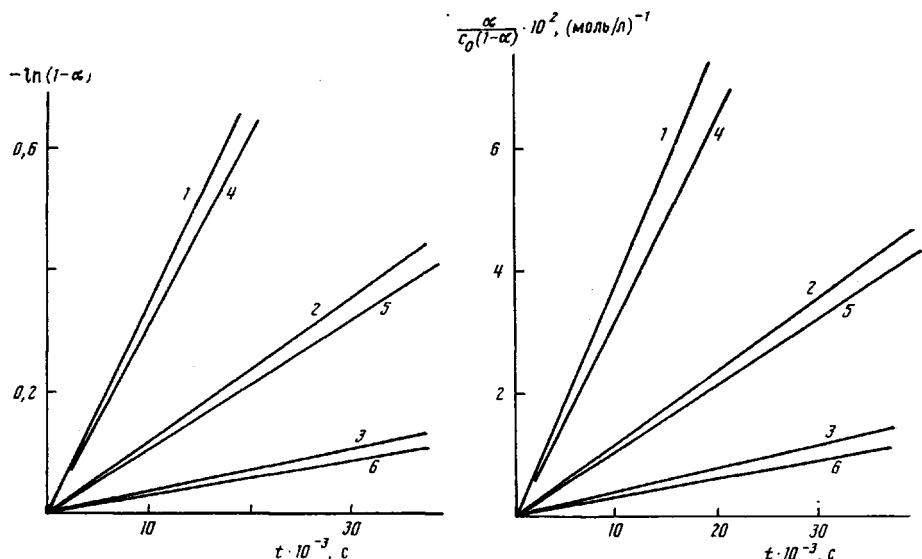


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых термической полимеризации ФА (1–3) и ДФА (4–6) в массе. α – доля прореагированного мономера.

Здесь и на рис. 2 T , К: 1, 4 – 423, 2, 5 – 408, 3, 6 – 393

Рис. 2. Представление кинетики термической полимеризации ФА и ДФА в массе в координатах реакции второго порядка по мономеру, c_0 – начальная концентрация мономера, моль/л

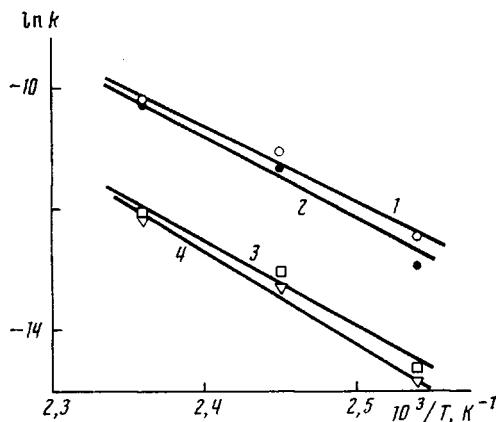


Рис. 3

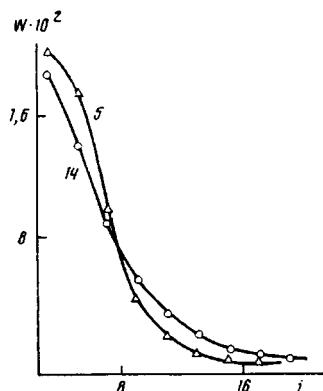


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы скорости от $1/T$ для термической полимеризации ДФА и ФА в массе в предположении первого (1, 2) и второго порядка по мономеру (3, 4): 1, 3 – ФА, 2, 4 – ДФА

Рис. 4. Весовые функции MMP продуктов термической полимеризации ФА. Обозначения кривых соответствуют номерам в табл. 2

Данные, полученные при изучении термической полимеризации в массе ФА и ДФА, могут быть описаны уравнениями как первого, так и второго порядка по мономеру (рис. 1–3). Значения констант скоростей и кажущихся энергий активации полимеризации ФА и ДФА в предположении первого и второго порядка по мономеру, определенные с использованием метода наименьших квадратов, сведены в табл. 1. Найденные значения среднеквадратичных отклонений для констант скоростей полимеризации, вычисленных по первому и второму порядку, примерно одинаковы, что не позволяет сделать выбор в пользу того или иного порядка реакции по мономеру. Полученные значения кажущихся энергий активации полимеризации сравнимы с приведенными в литературе для термической по-

Таблица 1

Значения кажущихся энергий активации и констант полимеризации ФА и ДФА

T, K	k _p		k _{H/kD}	E _a , кДж/моль	
	ФА	ДФА		ФА	ДФА
Первый порядок по мономеру					
423	(3,57±0,10) · 10 ⁻⁵ с ⁻¹	(3,43±0,08) · 10 ⁻⁵ с ⁻¹	1,04	103±15	114±9
408	(1,55±0,09) · 10 ⁻⁵ с ⁻¹	(1,19±0,06) · 10 ⁻⁵ с ⁻¹	1,30		
393	(3,79±0,07) · 10 ⁻⁶ с ⁻¹	(2,92±0,40) · 10 ⁻⁶ с ⁻¹	1,30		
Второй порядок по мономеру					
423	(5,65±0,25) · 10 ⁻⁶ л/моль·с	(5,35±0,2) · 10 ⁻⁶ л/моль·с	1,06	118±17	127±10
408	(2,26±0,19) · 10 ⁻⁶ л/моль·с	(1,63±0,9) · 10 ⁻⁶ л/моль·с	1,38		
393	(4,44±0,06) · 10 ⁻⁷ л/моль·с	(3,42±0,59) · 10 ⁻⁷ л/моль·с	1,30		

Таблица 2

Параметры ММР продуктов термической и инициированной
2,2'-азо-бис(5-гидрокси-2-метил)пентаннитрилом (АГМПН) полимеризации
ФА в массе

Образец, №	T, K	Время, ч	\bar{M}_n^*	\bar{M}_w/\bar{M}_n^*	\bar{M}_n^{**}	\bar{M}_w/\bar{M}_n^{**}	Содержание циклического тримера ТФБ, вес. %
Термическое инициирование							
1	433	0,5	515	1,21	460	1,24	18
2	433	1	600	1,29	510	1,35	18
3	433	5	650	1,29	545	1,38	17
4	433	10	645	1,30	555	1,37	15
5 ***	433	1	485	1,16	410	1,19	17
6 ***	433	5	505	1,20	455	1,21	18
7 ****	433	1	460	1,13	430	1,15	12
8 ****	433	5	450	1,13	415	1,14	17
9	407	0,5	545	1,30	490	1,34	14
10	407	1	470	1,17	440	1,17	14
11	407	5	585	1,33	505	1,37	19
12	407	10	630	1,34	530	1,42	18
13	387	1	455	1,16	425	1,16	14
14	387	5	525	1,26	475	1,28	15
15	387	10	535	1,25	480	1,28	16
Инициирование АГМПН							
16	343	0,5	630	1,23	605	1,25	7,5
17	343	1	660	1,24	630	1,25	7,5
18	343	2	690	1,24	660	1,26	8,7
19	343	5	740	1,23	705	1,25	6,5
20	343	8	750	1,22	710	1,25	6,6
21	343	15	750	1,26	705	1,28	7,2

* Параметры определяли без учета циклотримера.

** Суммарные параметры.

*** Полимеризация в растворе n-ксилола при [ФА]₀=3,15 моль/л.**** То же при [ФА]₀=0,896 моль/л.

лимеризации ФА по первому [13] и второму порядку реакции по мономеру [13, 14].

Замена ацетиленового атома водорода на дейтерий позволяет наблюдать кинетический изотопный эффект полимеризации (табл. 1). Наблюдаемый рост величины эффекта с уменьшением температуры полимеризации обусловлен уменьшением селективности протекания реакций с ростом температуры, а величина $k_H/k_D < 2$ свидетельствует о том, что речь идет о вторичном изотопном эффекте [15].

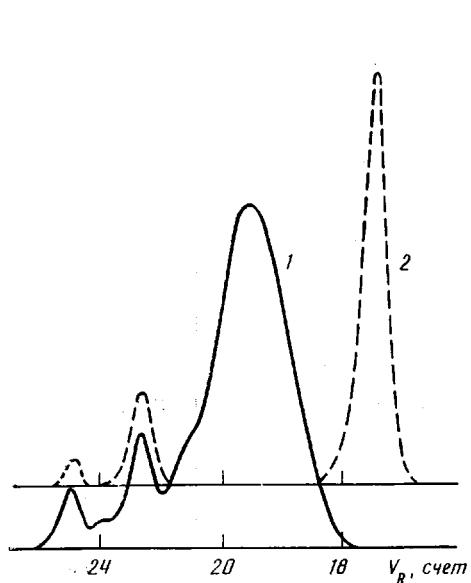


Рис. 5

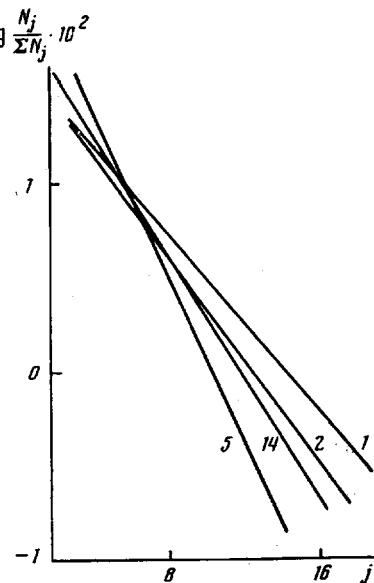


Рис. 6

Рис. 5. Хроматограммы олигомеров, полученных при инициированной полимеризации ФА в массе при 343 К (1) и продуктов реакции этих олигомеров с *n*-толуилендиизоцианатом и ПЭГ (2). V_R – объем удерживания в единицах счета (1 счет соответствует 5 мл)

Рис. 6. Числовые функции ММР в логарифмических координатах продуктов полимеризации ДФА (1), ХФА (2), и ФА (5, 14) (номера кривых соответствуют номерам в табл. 2). Полимеризацию ДФА и ХФА проводили в массе при 408 К за 30 мин (1) и при 423 К за 81 мин (2)

Из табл. 2 и рис. 4 видно, что при радикальной полимеризации ФА образуются продукты низкой ММ с узким ММР. Весовая доля циклического тримера – 1,3,5-трифенилбензола (ТФБ) как при термической, так и при инициированной полимеризации ФА практически не зависит от концентрации мономера, времени и температуры реакции и составляет соответственно 12–19 и 6,5–7,2 вес. %.

Из сравнения хроматограммы образца, полученного полимеризацией ФА в массе при 343 К в течение 15 ч под действием АГМП с последующим удалением мономера под вакуумом, с хроматограммой смеси, синтезированной конденсацией этого образца с *n*-толуилендиизоцианатом и ПЭГ (рис. 5), видно, что в реакцию с диизоцианатом не вступил лишь ТФБ. Все остальные олигомеры, следовательно, содержат гидроксильные группы от инициатора. Среднечисленная функциональность \bar{f}_n нерастворимой в метаноле фракции полифенилацетилена ($\bar{M}_n=1520$, $\bar{M}_w=1770$, $\bar{M}_z=2270$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,17$ и $\bar{M}_z/\bar{M}_w=1,28$) составила 1,25.

Аналогичные результаты получены и в случае ДФА и ХФА. Так, в интервале температур 393–423 К продукты полимеризации ДФА имеют $\bar{M}_n=600$ –650, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,3$, весовая доля циклотримера составляет 16–18%; для ХФА соответственно 700–800, 1,3–1,4 и 13–16%.

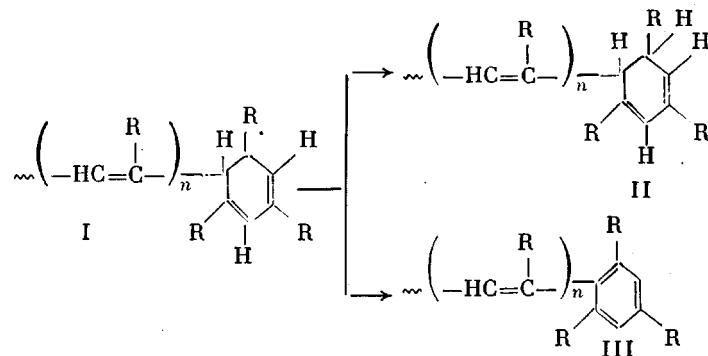
Из рис. 6, на котором приведены числовые функции ММР в логарифмических координатах, следует, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые при степенях полимеризации $j \geq 3$ –4 в случае термической и $j \geq 6$ в случае инициированной полимеризации. Аналогичная обработка экспериментальных данных, полученных нами во всех других случаях радикальной полимеризации ФА, ДФА и ХФА (при термическом и вещественном инициировании, в массе и в растворе при различных температурах и длительности полимеризации), привела к тем же результатам, согласующимся с описанными ранее для радикальной полимеризации 2-метил-5-этинилпиридинина [5]. Из этого следует, что вероят-

ность роста цепи не зависит от ее длины при указанных значениях j , т. е. реакционная способность растущего макрорадикала не изменяется в процессе его роста.

Таким образом, должен существовать иной, не связанный с инактивацией растущего макрорадикала вследствие делокализации неспаренного электрона по цепи сопряжения эффективный механизм ограничения роста цепи, реализация которого и определяет низкие ММ и узкое ММР продуктов радикальной полимеризации арилацетиленов. Этот механизм, очевидно, не связан с процессами деструкции полимерной цепи, поскольку термообработка в атмосфере аргона (423 К, 6 ч) нерастворимой в метаноле фракции полифенилацетилен, полученного термической полимеризацией в массе при 418 К, не привела к изменению молекулярно-массовых характеристик образца ($M_n=945$, $M_w=1170$, $M_z=1630$, $M_w/M_n=1,24$ и $M_z/M_w=1,39$). Кроме того, параметры ММР образцов, полученных без инициатора при 387–433 К и с инициатором при 343 К, идентичны (табл. 2).

Поскольку арилацетиены и продукты их полимеризации не изменяют кинетических закономерностей распада азодинитрильных инициаторов [4], низкие конверсии арилацетиленов при инициированной полимеризации должны быть обусловлены низкой скоростью инициирования вследствие более низкой скорости присоединения первичного радикала к ацетиленовому мономеру по сравнению с олефиновым. Этот вывод согласуется с меньшей активностью ацетиленовой связи по сравнению с олефиновой в реакциях со свободными радикалами [16]. По аналогии со стиролом и в согласии с найденной величиной $f_n=1,25$ это должно приводить к более низкой стационарной концентрации растущих цепей и передаче цепи на мономер в качестве основной реакции ограничения цепи. Однако передача цепи на мономер как основной процесс регенерации цепи при радикальной полимеризации арилацетиленов противоречит слабой зависимости параметров ММР от концентрации мономера и отсутствию в спектрах ЯМР ^{13}C ацетиленовых звеньев, которые должны появляться на конце растущей цепи после акта передачи.

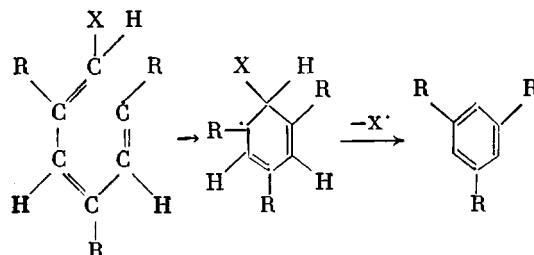
Изложенные и другие факты, о которых будет сообщено отдельно, свидетельствуют в пользу обрыва цепи путем внутримолекулярной циклизации растущего конца с образованием циклогексадиенильного радикала I



Последний стабилизируется в результате внутри- или межмолекулярного переноса атома водорода с образованием структур типа II и (или) III в стадии, не лимитирующей скорость полимеризации согласно найденному значению $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$.

Наличие в продуктах радикальной полимеризации арилацетиленов значительных количеств циклического тримера независимо от условий проведения реакции согласуется с предложенным ранее [10] механизмом его образования в результате взаимодействия инициирующего бирадикала с молекулой мономера. При вещественном инициировании циклотример может получаться и путем циклизации растущего линейного тримера с последующей ароматизацией благодаря отщеплению первичного радикала X^+ (X – замещенные циклотримеры в полимеризационных смесях не

обнаружены)



При таком рассмотрении более низкий выход ТФБ в случае инициированной полимеризации по сравнению с термической связан с более низкой температурой синтеза и(или) с конформационными и стерическими факторами, которые обусловливают достижение растущим линейным тримером необходимой для циклизации конформации и последующую циклизацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М., 1972. 272 с.
2. Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 963.
3. Чайсер М. Г., Родионов Ю. М., Черкашин М. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 5. С. 1122.
4. Chauser M. G., Rodionov Yu. M., Cherkashin M. I. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1977. V. 11. № 6. P. 1113.
5. Колъцов Л. С., Кузаев А. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 163.
6. Masuda T., Hasegawa K., Higashimura T. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 728.
7. Masuda T., Kuwane Y., Yamamoto K., Higashimura T. // Polymer Bull. 1980. V. 2. № 12. P. 823.
8. Katz T. J., Lee S. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 1. P. 422.
9. Колъцов Л. С., Кузаев А. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 708.
10. Provder T., Jackson M. T. // VI Intern. Seminar on GPC. Miami Beach, 1968. P. 181.
11. Залькинд Ю. С., Фундылер Б. М. // Журн. общ. химии, 1939. Т. 9. № 8. С. 1725.
12. Торопцева А. М., Белогородская Р. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 125.
13. Popescu D., Schuster R. H., Jonescu N. I., Oancea D. // Z. Chemie. 1978. B. 18. № 1. S. 24.
14. Банцырев Г. И., Щербакова И. М., Черкашин М. И., Калихман И. Д., Чигирь А. Н., Берлин А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 8. С. 1762.
15. Хоффман Рейнгард В. Механизмы химических реакций. М., 1979. С. 70.
16. Химия ацетиленовых соединений/Под ред. Вийе Г. Г. М., 1973. 414 с.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.VI.1986

INTRAMOLECULAR CHAIN TERMINATION BY CYCLIZATION AFFECTING THE FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION OF ARYLACETYLENES

Chauser M. G., Kol'tsova L. S., Kuzaev A. I., Cherkashin M. I.

Summary

Kinetics of thermal polymerization of phenyl- and β -deuterophenyl acetylene in bulk at 393-423 K has been studied. The reactivity of growing macroradical is constant for degrees of polymerization $j \geq 3-4$ for thermal and $j \geq 6$ for initiated process, MM are low and MMD of products of radical polymerization of arylacetylenes are narrow. These facts point out the chain termination by intramolecular cyclization of the growing end with formation of the cyclohexadienyl radical being stabilized by intra- or intermolecular hydrogen atom shift on the stage limiting the rate of polymerization.