

УДК 541.64+66.095.26+678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

III. РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА В КАНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ МОЧЕВИНЫ

*В. С. Иванов, Т. А. Сухих, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер,
В. Б. Осипов, В. А. Гольдин*

Применение молекулярных шаблонов для получения высокомолекулярных соединений упорядоченного строения описано в литературе за последние годы [1—4]. Автополимеризация [1] или полимеризация, инициированной ионизирующими излучениями [2—4], подвергаются мономеры, специфически ориентированные в каналах либо комплексных соединений, либо молекулярных сит, вследствие чего такую полимеризацию называют также канальной. Радиационно-химическое инициирование является практически единственным для осуществления полимеризации канальных соединений включения [4]. Таким образом, радиационная полимеризация оказалась пригодной для синтеза стереоспецифических полимеров.

Для осуществления канальной полимеризации необходимым условием является соответствие размеров молекулярной полости, в которой должна проходить полимеризация, с габаритами молекулы мономера. Имеют также значение длина и форма каналов. Авторы [1—6], изучавшие образование различных комплексов тиомочевины и мочевины, установили, что с диеновыми углеводородами (бутадиеном-1,3 и 2,3-диметилбутадиеном-1,3) аддукты образуются при температурах от -78 до -55° . Показано, что в этих комплексах молекулы тиомочевины и мочевины образуют гексагональную спираль с полостями, размеры которых достаточны для того, чтобы в них поместились прямая цепь углеводородов или их производных. Мочевина по сравнению с тиомочевиной образует полости меньшего размера (диаметр канала на $\sim 1 \text{ \AA}$ меньше), что позволяет осуществлять полимеризацию мономерных молекул иной структуры.

Продуктами канальной полимеризации являются регулярно построенные линейные полимеры. При полимеризации диеновых мономеров образуются *транс*-1,4-формы.

В настоящей работе была предпринята попытка осуществить канальную полимеризацию некоторых диенов (пиперилена (ПП), изопрена (ИП) и хлоропрена (ХП)) в комплексах с мочевиной. Попытка получения комплексов при низких температурах (от -78 до -45°) дала положительный результат только в случае ПП. С ИП и ХП в течение пятинедельного выдерживания комплексы не образовывались. По-видимому, причиной этого является разветвленность мономерных молекул. В литературе отмечено, что ИП и ХП не образуют комплексов также и с тиомочевиной [2]. В комплексе с ПП связывалось до 66% мономера. Колебания в выходе

комплекса связаны с величиной удельной поверхности мочевины, которая зависит от тщательности размола кристаллического продукта и от содержания метилового спирта, применяемого в качестве растворителя. Оптимальное содержание последнего составляет 0,001 мл на 1 г мочевины [3]. Следует также отметить, что большее количество мономера связывается в комплекс при молярных соотношениях ПП и мочевины 1 : 3,5 — 1 : 3,7. При избытке мономера связывается меньшее количество мономера (5—19%).

Таблица 1

Условия образования комплексов мономеров с мочевиной

(Температура образования комплексов от -78 до -45°)

Мономер	Молярное соотношение мономер : мочевина	Количество метилового спирта, мл/1 г мочевины	Время образования комплекса, недели	Количество мономера, связанный в комплексе, %
Пиперилен	1 : 3,5	0,001	5	66
То же	1 : 1,1	0,04	5	5
Изопрен	1 : 1,1	0,1	4	Комплекс не образуется и весь мономер возвращается
То же	1 : 1,1	0,001	5	
Хлоропрен	1 : 4,2	0,001	5	

Полимеризацию ПП осуществляли под воздействием γ -излучения Co^{60} при дозах 1—8 Мрад и мощности дозы 0,34 Мрад/час. Для сравнения, помимо полимеризации ПП в комплексе, был также проведен опыт при той же температуре (-78°) по радиационной полимеризации в массе. Ввиду незначительной скорости полимеризации в последнем случае доза облучения была повышена до 30 Мрад для того, чтобы можно было получить достаточные для анализа количества полимера. Условия образования комплексов мономеров с мочевиной приведены в табл. 1, а условия облучения комплексов мочевины с пипериленом — в табл. 2.

Таблица 2

Канальная полимеризация пиперилена

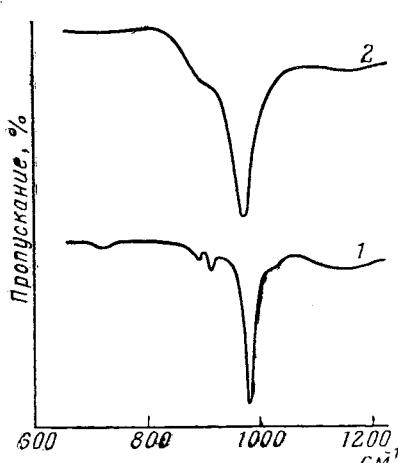
(Мощность дозы 0,34 Мрад/час; температура облучения комплексов и чистого ПП в массе -78°)

Доза облучения, Мрад	Выход полимера, вес. %	Радиационно-химический выход G, молекул/100 эв	[η] полимера, дЛ/г	Непредельность, %
1	Следы	—	—	—
3	37	1400	0,41	98
8	37	460	0,76	95
30*	2,1	8	0,09	88

* Радиационная полимеризация чистого ПП в массе.

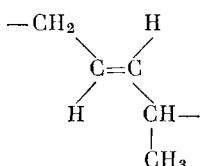
Как показывают данные опытов с облучением (табл. 2), выходы полипиперилена (ППП) при канальной полимеризации значительно превышают выходы при радиационной полимеризации в массе при той же температуре. Как известно, выход ППП в случае полимеризации в массе при 20° и дозе 12 Мрад составлял 2,2 вес. %, а радиационно-химический выход — 21 молекулу мономера, прореагировавшую в полимер на 100 эв поглощенной энергии [7]. Таким образом, в случае канальной полимеризации радиационно-химический выход полимера возрастает примерно на два порядка. Этому способствует наличие ориентированных молекул мономера в каналах комплекса, которые таким образом подготовлены для полимеризации.

Полученный в настоящей работе радиационный канальный ППП представляет собой бесцветный вязкий полимер, который, в отличие от ППП, образующегося при радиационной полимеризации в массе, имеет повышенную характеристическую вязкость (а следовательно, и молекулярный вес). Характеристическая вязкость канального ППП (0,41—0,76) превышает значения для полимеров, полученных при радиационной полимеризации в массе (0,09 при -78° и 0,23 при 20° [7]), и увеличивается с повышением дозы. Наши значения характеристической вязкости канального ППП хорошо согласуются с данными Главати и Полака для канального полидиметилбутадиена [4]. Для полученных полимеров, кроме того, были сняты ИК-спектры (см. рисунок) и определена непредельность.

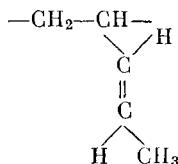


ИК-спектры полипиперилена, полученного при -78° : 1 — радиационной полимеризацией чистого мономера в массе; 2 — радиационной полимеризацией в канальных комплексах мочевины

к ППП не позволяет определять раздельно звенья 1,4 и 1,2 [7], в настоящем случае нельзя точно сказать, содержит ли полученный полимер *транс*-1,4-



или *транс*-1,2-конфигурацию



или их сумму. Однако по аналогии с описанной канальной полимеризацией бутадиена-1,3 [3], канальной полимеризацией 2,3-диметилбутадиена-1,3 в комплексе с тиомочевиной [2, 4] и из рассмотрения размеров звеньев *транс*-1,2-конфигурации и диаметра канала комплекса можно предположить, что в данном случае следует ожидать 1,4-*транс*-конфигурацию как более вероятную.

Следует также отметить несколько повышенную непредельность в случае канальной полимеризации (95—98 %) по сравнению с радиационной полимеризацией ПП в массе (88 % при -78° и 84 % при 20° [7]). Это находит на мысль, что при радиационной полимеризации в массе не исключается возможность циклизации, которая не может иметь места при полимеризации с применением молекулярных шаблонов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Пиперилен, разогнанный на колонке, имел т. кип. 42,0°; d_{40}^{20} 0,6850; d_{20}^{20} 0,6862; n_D^{20} 1,4320. По литературным данным [8] для транс-пиперилена т. кип. 41,7°; d_{20}^{20} 0,6771; n_D^{20} 1,4300; для цис-пиперилена т. кип. 43,8°; d_{20}^{20} 0,6916; n_D^{20} 1,4360. Таким образом, исходный пиперилен представляет собой смесь обоих геометрических изомеров с содержанием цис-формы 35%.

Мочевина (х. ч.) трижды перекристаллизовывалась из этилового спирта и высушивалась в вакуум-экскикаторе; т. пл. 132°. По литературным данным т. пл. мочевины 132° [9].

Получение комплексных соединений мочевины. Мелко растертую мочевину тщательно перемешивали с небольшим количеством метилового спирта (0,001—0,1 мл спирта на 1 г мочевины) и охлаждали в стеклянной ампуле, погруженной в сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты с ацетоном, до —78°, после чего к ней добавляли мономер, также охлажденный до —78°. Молярные соотношения мономер: мочевина варьировали в пределах 1 : 1,1 — 1 : 3,7 (весовые 1 : 1 — 1 : 3,3 соответственно). Ампулы, заполненные смесью мономера (1,5—14 г) и мочевины (3—14 г), продували азотом, запаивали и выдерживали при —78—45° в течение 2—6 недель. Образовавшийся комплекс мочевины с пипериленом имел вид пушистого порошка. После выдерживания, необходимого для образования комплекса, ампулы подвергали откачиванию на масляном насосе от избытка мономера, не связавшего в комплексе. Последующим взвешиванием ампул определяли содержание связанного мономера.

Условия облучения. Облучение проводили на установке для радиационно-химических исследований с источником γ-излучения Со⁶⁰ К-20 000 [10] в атмосфере азота в запаянных стеклянных ампулах, погруженных в сосуд Дьюара с углекислотой, при —78°. Остальные условия приведены в табл. 2.

Выделение полимера. Облученный комплекс из ампул переносили в колбу, в которую затем при комнатной температуре постепенно прибавляли водный 10%-ный ацетон. При этом мочевина растворялась, после чего водную фазу удаляли. Полимер высушивали до постоянного веса в вакууме (1 мм). Выделение полимера при полимеризации чистого пиперилена в массе проводили отгонкой незаполимеризовавшегося мономера в вакууме, как это было уже описано [7].

Характеристика полимера. Полученный ППП был охарактеризован по характеристической вязкости, ИК-спектрам, которые дали представление о микроструктуре, и по непредельности.

Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре [11] в бензоле при 20 ± 0,2°.

ИК-спектры канального ППП и ППП, полученного при полимеризации в массе (рисунок), были сняты на спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl в диапазоне 650—1200 см⁻¹ в растворе в сероуглероде. В ИК-спектре ППП, полученного полимеризацией в массе (кривая 1), помимо интенсивной полосы 973 см⁻¹, отвечающей транс-(1,4 + 1,2)-звеньям, которая имеется и у канального ППП (кривая 2), отмечены полосы незначительной интенсивности при 913, 890 и 725 см⁻¹. Полоса 913 см⁻¹ соответствует винильной группе (3,4-звезья); полоса 725 см⁻¹ — цис-(1,4 + 1,2)-звеньям. Полоса 890 см⁻¹, по-видимому, может быть отнесена к винилидеповой группе. В спектре канального ППП (кривая 2) имеется интенсивная полоса 968 см⁻¹, характерная для транс-(1,4 + 1,2)-звезьев. Отмечено, что интенсивность этой полосы возрастает с увеличением дозы облучения. В этом спектре отсутствуют полосы 905—915 см⁻¹, характерная для винильной группы (3,4-звезья) [12], и полосы 746, 730 [13], 703 [7] и 680 см⁻¹ [14], характерные для цис-(1,4 + 1,2)-звеньев.

Непредельность полимеров определяли действием ClJ в растворе в четыреххлористом углероде [15].

Выводы

1. Проведена радиационная полимеризация пиперилена в канальных комплексах мочевины.

2. Полипиперилен, полученный радиационной канальной полимеризацией, имеет более высокий молекулярный вес и более упорядоченную микроструктуру по сравнению с полимером, полученным при радиационной полимеризации в массе. Его образование проходит с более высоким радиационно-химическим выходом.

Ленинградский
государственный университет
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 V 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Clasen, Z. Elektrochem., **60**, 982, 1956.
 2. J. F. Brown, D. M. White, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5671, 1960.
 3. D. M. White, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5678, 1960.
 4. О. Л. Главати, Л. С. Полак, Нефтехимия, **2**, 318, 1962.
 5. W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem., **565**, 204, 1949.
 6. W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem., **573**, 142, 1951.
 7. В. С. Иванов, Ю. В. Медведев, В. Ф. Василенко, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Высокомолек. соед., **5**, 1255, 1963.
 8. D. J. Greig, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1006, 1943.
 9. Словарь органических соединений, Изд. ин. лит., 1949, т. 3, стр. 906.
 10. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., апрель 1957; Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 182.
 11. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., **1**, 1558, 1959.
 12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957, стр. 58.
 13. J. L. Binder, Rubber Chem. and Technol., **35**, 57, 1962.
 14. Ж. Парро, Ж. Бейнер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 243.
 15. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., **3**, 66, 1948.
-

STUDIES IN RADIATION POLYMERIZATION

III. THE RADIATION POLYMERIZATION OF PIPERYLENE IN THE CHANNEL COMPLEXES OF UREA

*V. S. Ivanov, T. A. Sukhikh, Yu. V. Medvedev, A. Kh. Breger,
V. B. Osipov, V. A. Goldin*

Summary

Complexes of urea and piperylene were subjected to the action of Co^{60} γ -rays. Piperylene prepared by radiation channel polymerization is of higher molecular weight and of a more ordered microstructure than the polymer prepared by radiation polymerization in bulk, besides forming with higher radiation — chemical yield.