

УДК 66.095.26:678.769:678.01:54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ β -ЙОДФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*М. И. Черкашин, П. П. Кислица, О. Г. Сельская,
А. А. Берлин*

Как было показано [1, 2], монозамещенные арилацетилены легко полимеризуются как термически, так и катализитически с образованием линейных олигомерных поливиниленов, обладающих повышенной термостойкостью, шармагнетизмом и рядом других свойств. Известно также, что некоторые дизамещенные ацетилены с одинаковыми заместителями при полимеризации на различных катализитических системах образуют тримеры и тетрамеры [3] или низкомолекулярные полимеры с M_n до 500 [4], в то время как термическая полимеризация дифенилацетилена при 300—400° [5] приводит к образованию полимеров с M_n до 1200. В связи с этим представляет интерес исследование влияния природы различных заместителей на полимеризацию соединений ацетиленового ряда.

Это сообщение посвящено изучению термической и катализитической полимеризации β -йодфенилацетилена (ЙФА) и исследованию свойств полученных полимеров. Одновременно рассмотрены структурные превращения поли- β -йодфенилацетилена (ПЙФА).

Полимеризация и некоторые свойства полимеров. Исследованиями показано, что ЙФА легко полимеризуется при 150° с образованием олигомерных продуктов от серо-зеленого до черного цветов с M_n до 2340, растворимых в бензоле, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде и других органических растворителях. Наряду с этим были выделены нерастворимые полимеры, выход которых возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, а также низкомолекулярные продукты с M_n , равным 450—460. Условия полимеризации и выход продуктов приведены в табл. 1.

Вместе с тем ЙФА полимеризуется на катализаторах $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$, $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3 \cdot NC_6H_5$, $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_4$ при 50—70° с образованием, наряду с низкомолекулярными продуктами ($M_n = 450—470$), растворимых полимеров с M_n до 1680. Наилучшие выходы полимера получены на катализаторе $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$ при 70°, мольных соотношениях $Al : Ti = 1 : 1$ и мономера к катализатору 10 : 1. С увеличением соотношения мономер : катализатор до 50 : 1, а также с понижением температуры до 30° выход полимеров падает.

Полимеризация ЙФА во всех случаях сопровождается отщеплением молекулярного йода. Анализ полученных полимеров ЙФА показывает, что количество йода колеблется в пределах 0,57—1,75 моля J_2 на макромоль полимера при среднем коэффициенте полимеризации $P = 10—19$. Низкомолекулярные продукты содержат йод практически количественно (55,6%).

Термический и катализитический поли- β -йодфенилацетилены (ПЙФАТ и ПЙФАЦ) устойчивы к кислороду воздуха при $\sim 20^\circ$, однако после тер-

Таблица 1

Термическая и катализитическая полимеризация β -йодфенилацетилена
 (Мольное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3 = 1 : 1$)

Опыт, №	Катализаторы полимеризации	Мольное соотношение мономера : катализатор	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, часы	Выход полимера, % на мономер		Название полимера
					нерасторимый	растворимый в C_6H_6	
1	Термическая полимеризация	—	150	5*	1,5	24,0	ПИФАТ-1
2	То же	—	150	10*	4,6	23,2	ПИФАТ-2
3	То же	—	150	15*	8,7	19,1	ПИФАТ-3
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$	10:1	70	6	—	20,0	ПИФАЦ-4
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$	10:1	50	6	—	6,9	ПИФАЦ-5
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$	10:1	30	6	—	—	ПИФАЦ-6
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$	20:1	70	6	—	14,4	ПИФАЦ-7
8	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$	50:1	70	6	—	—	ПИФАЦ-8
9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$	10:1	70	6	—	6,2	ПИФАЦ-9
10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_4$	10:1	70	6	—	6,7	ПИФАЦ-10

* В опытах 1 — 3 время полимеризации выражено в минутах, в остальных опытах — в часах

Таблица 2

Состав и некоторые свойства поли- β -йодфенилацетилена

Полимер	\bar{M} полимера	Элементарный состав, %			Количество Br_2 на 100 г полимера	$\delta_{300^\circ\text{K}}$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Число спинов на 1 г	ΔH , э
		C	H	J				
ПИФАТ-1	2340	76,39	4,65	18,96	1,75	37,6	2,8	$2,9 \cdot 10^{-10}$
ПИФАТ-2	2050	81,76	4,45	13,79	1,1	32,3	2,1	$5,1 \cdot 10^{-10}$
ПИФАТ-3	1810	87,51	4,38	8,11	0,57	—	—	$7,1 \cdot 10^{-10}$
ПИФАЦ-4	1540	79,70	4,74	15,56	0,95	35,0	2,2	$1,1 \cdot 10^{-11}$
ПИФАЦ-5	1440	74,88	4,05	21,07	1,2	31,0	4,7	$1,2 \cdot 10^{-11}$
ПИФАЦ-7	1680	70,03	4,17	25,80	1,7	24,0	3,0	$4,3 \cdot 10^{-18}$
ПИФАЦ-9	1670	75,81	5,14	19,05	1,25	35,2	4,2	$3,6 \cdot 10^{-18}$
ПИФАЦ-10	1130	79,93	5,10	14,97	0,65	19,1	2,7	$3,2 \cdot 10^{-18}$
						$5,2 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{17}$	5,4

Таблица 3

Условия термообработки и выход продуктов
 (Остаточное давление $4-5 \cdot 10^{-2}$ мм, продолжительность 6 час.)

Температура, °С	Название полимера	Выход твердого продукта, %	Элементарный состав, %				C : H
			C	H	J	О (по разности)	
400	ПИФАТ-400	70	93,99	4,01	0,40	1,60	23,5
600	ПИФАТ-600	64	93,91	1,72	0,32	4,05	54,6
800	ПИФАТ-800	60	95,64	1,28	—	3,08	74,8

мической обработки в вакууме при $400-800^\circ$ они окисляются, присоединяясь до 4% кислорода. При термообработке на воздухе ($400-500^\circ$) полимеры присоединяют до 14% O_2 .

Полученные полимеры бромируются легче, чем полифенилацетилен, при этом главным образом протекает реакция присоединения (табл. 2). На макромоль ПИФА присоединяется от 1,4 до 5,5 моля Br_2 .

Реакция ПИФАТ с малеиновым ангидрилом как в растворе в ксиоле,

так и в декалине сопровождается дальнейшим отщеплением йода с одновременным присоединением до 1 моля ангидрида на макромоль полимера.

Полимеры ЙФА при нагревании не плавятся. На термомеханических кривых этих продуктов (рис. 1) наблюдается плавный подъем при температурах выше 140° , что может быть связано с началом термического разложения (см. рис. 2). В процессе нагревания этих полимеров вплоть до 400° происходит отщепление йода и образование нерастворимых спицовых структур. Нагревание выше $400-450^\circ$ приведет к распаду образовавшихся продуктов, что выражается в крутом подъеме термогравиметрических кривых.

В вакууме полимеры ЙФА более стабильны. Как видно из рис. 3, они начинают распадаться лишь при температурах выше 250° ; при 550° потеря в весе составляют для ПИФАЦ 42% и для ПИФАТ — 28%; при этом содержание J_2 значительно уменьшается. Элементарный состав (в %) для ПИФАЦ: С 92,25; Н 3,76; Ј 0,37; О 3,62 (по разности). ПИФАТ: С 94,10; Н 3,62; Ј 0,43; О 1,83 (по разности).

Термогравиметрический анализ указывает также, что полимеры ЙФА более устойчивы, чем полимеры фенилацетилена (ПФАТ и ПФАЦ). Для последних уже при $230-250^\circ$ начинается прогрессирующий термораспад и при $400-450^\circ$ полимеры деструктируются практически на цело.

Рис. 1. Термомеханические кривые ПИФА
1 — ПИФАЦ; 2 — ПИФАТ, растворимый в C_6H_6 ; 3 — ПИФАТ, нерастворимый в C_6H_6

Исследование продуктов термораспада ПИФА. Особый интерес представляло исследование твердых, жидких и газообразных продуктов термораспада ПИФАТ в вакууме.

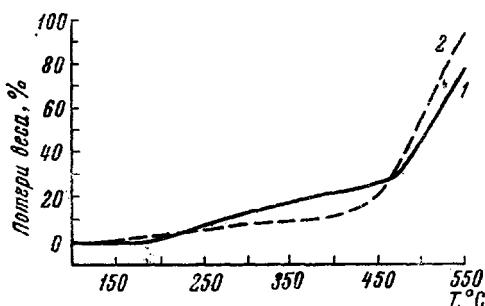


Рис. 2. Кривые термораспада ПИФАЦ (1) и ПИФАТ (2) на воздухе

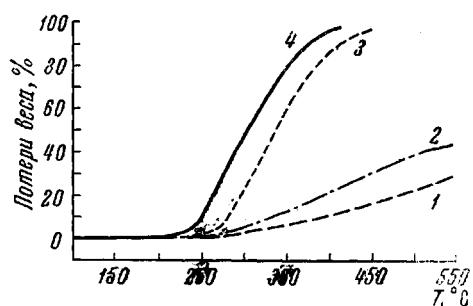


Рис. 3. Кривые термораспада полимеров в вакууме:
1 — ПИФАТ, 2 — ПИФАЦ, 3 — ПФАТ,
4 — ПФАЦ

Условия термообработки ПИФАТ и выхода продуктов приведены в табл. 3.

При термической обработке полимеров ЙФА происходит дальнейшее отщепление йода с образованием нерастворимых продуктов. Как видно из табл. 3, с ростом температуры термолиза от 400 до 800° резко изменяется элементарный состав полимера: возрастает содержание углерода и одновременно уменьшается содержание водорода.

Исходные полимеры показывают узкий сигнал ЭПР с концентрацией $10^{18}-10^{19}$ спинов/г и шириной линии 5,4–6,6 э (табл. 2). Концентрация неспаренных спинов и ширина сигнала для ПИФАТ, прогретого при 400° , измеренная как в вакууме (10^{-6} мм), так и на воздухе, отличается незначительно от концентрации в исходных полимерах (табл. 2 и 4).

С дальнейшим ростом температуры пиролиза полимера до 600° происходит увеличение интенсивности сигнала ЭПР до максимального значения $1,7 \cdot 10^{20}$ спинов/г и уменьшение ΔH . Полимер, прогретый при 800°, характеризуется падением сигнала ЭПР (~ на 3 порядка). Сигнал ЭПР полимеров ПИФАТ-600 и ПИФАТ-800, промеренный на воздухе, сильно понижается по сравнению с вакуумированными образцами, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием кислорода воздуха с термолизованным полимером.

Введение в макромолекулу полиена атомов йода способствует повышению электропроводности ПИФА на 5–6 порядков по сравнению с полифенилацетиленом. Удельная электропроводность полимеров ЙФА (ПИФАТ и ПИФАЦ) — 10^{-10} – 10^{-11} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность ПИФАТ, термолизованного при 400°, отличается незначительно от электропроводности исходных полимеров. При повышении температуры обработки ПИФАТ до 800°, так же как и при термолизе полифенилацетиленена [6] наблюдается резкое возрастание удельной электропроводности (на 10 порядков) до $2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и уменьшение энергии активации проводимости до 0,07 эв (табл. 5).

Температурная зависимость удельной электропроводности соответствует обычному экспоненциальному закону $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$ и выражается прямой линией с изломом (рис. 4), причем температура, соответствующая излому, возрастает по мере увеличения температуры пиролиза полимера.

Полученные закономерности по изменению параметризма и электропроводности обусловливаются структурными превращениями ПИФА в процессе термообработки. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что исходные полимеры ПИФАЦ и ПИФАТ являются аморфными

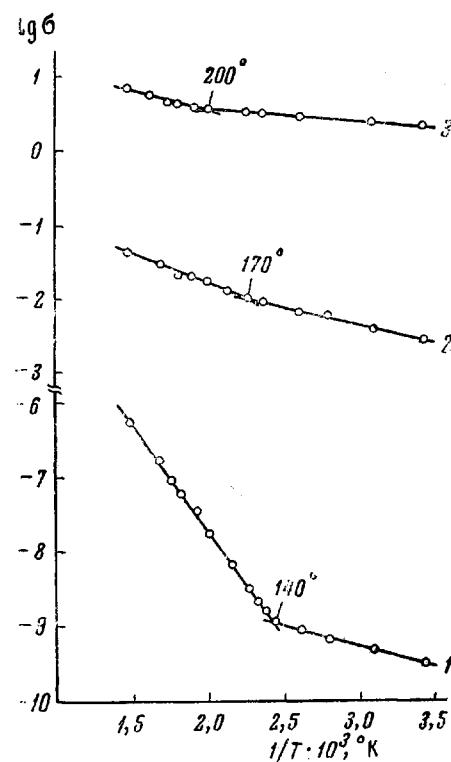


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от температуры для ПИФАТ, пиролизованного при температурах:

1 — 400; 2 — 600; 3 — 800°

Полученные закономерности по изменению параметризма и электропроводности обусловливаются структурными превращениями ПИФА в процессе термообработки. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что исходные полимеры ПИФАЦ и ПИФАТ являются аморфными

Таблица 4

Зависимость числа неспаренных электронов от температуры обработки ПИФАТ

Полимер	В вакууме		На воздухе	
	ЭПР, спинов/г	$\Delta H, \text{эв}$	ЭПР, спинов/г	$\Delta H, \text{эв}$
ПИФАТ-400	$3,7 \cdot 10^{19}$	4,2	$2,8 \cdot 10^{19}$	4,4
ПИФАТ-600	$1,7 \cdot 10^{20}$	2,4	$4,0 \cdot 10^{16}$	4,3
ПИФАТ-800	$2,0 \cdot 10^{17}$	3,2	$3,9 \cdot 10^{16}$	4,2

продуктами: на рентгенограмме наблюдается лишь сильно размытое диффузное кольцо (рис. 5). При термообработке полимеров при 400–800° появляется второе диффузное кольцо, четкость которого возрастает с повышением температуры. Одновременно наблюдается также некоторое сме-

щение максимума интенсивности внутри кольца в сторону больших углов. Как увеличение, так и смещение максимумов интенсивности можно отнести за счет улучшения наблюдаемого порядка и роста плотности упаковки макромолекул.

Однако при термодеструкции ПИФАТ даже при высоких температурах (800°) не наблюдается кристаллизации полимеров, как это имело место у полифенилацетилена [6].

Все это, по-видимому, объясняется тем, что при пиролизе полимеров вследствие внутри- и межмолекулярного взаимодействия наблюдается рост системы сопряжения за счет образования отдельных конденсированных участков. Эти структурные изменения сопровождаются увеличением концентрации неспаренных электронов и ростом электропроводности.

С повышением температуры термообработки до 800° происходит рост конденсированных ароматических участков, при этом вследствие процессов рекомбинации концентрация неспаренных электронов резко падает. Отсутствие упорядоченности в структуре термодеструкционных продуктов вероятно связано со стерическими препятствиями бензольных колец, мешающими плотной упаковке.

В процессе термообработки ПИФАТ при $400-800^{\circ}$ наряду с отщеплением йода образуется сложная смесь жидких и газообразных углеводородов.

Рис. 5. Рентгенограммы полимеров:
1 — ПИФАТ (исходный); 2 — ПИФАТ-400; 3 — ПИФАТ-600; 4 — ПИФАТ-800

В продуктах термодеструкции хроматографическим анализом были идентифицированы бензол, толуол, этилбензол, стирол, фенилацетилен. Кроме этого, при 600 и 800° были обнаружены предельные углеводороды: *n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан и *n*-октан (рис. 6).

Таблица 5
Электропроводность термодеструкционных полимеров ПИФАТ

Полимер	$\sigma_{300^{\circ}\text{K}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Предел измерения $\Delta E_1, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta E_1, \text{эв}$	Предел измерения $\Delta E_2, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta E_2, \text{эв}$
ПИФАТ-400	$3,2 \cdot 10^{-10}$	20—140	0,21	140—400	1,15
ПИФАТ-600	$3,9 \cdot 10^{-3}$	20—170	0,17	170—400	0,32
ПИФАТ-800	2,0	20—250	0,07	250—400	0,15

В газообразных продуктах деструкции ПИФАТ обнаружены: метан, этан, этилен, пропан, ацетилен, пропилен и *n*-бутан (рис. 7).

Таким образом, анализ жидких и газообразных продуктов указывает на сложный характер процессов, протекающих при термодеструкции.

Электронные спектры поглощения. ПИФАТ и ПИФАЦ имеют заметное поглощение в видимой и УФ-областях спектра, характерное для сопря-

женных систем. На рис. 8 приведены оптические плотности 1%-ных растворов ПИФАТ и ПИФАЦ в бензole при толщине кюветы 1 см ($E_{cm}^{1\%}$). В красной и ближней ИК-областях поглощение ПИФАТ сильнее, чем поглощение ПИФАЦ; в сине-фиолетовой области их поглощение приблизительно одинаково.

По сравнению с каротином поглощение растворов полимера в видимой области довольно слабое (для каротина $E_{cm}^{1\%}$ в максимуме поглощения при 469 нм составляет $2,2 \cdot 10^3$). Отсутствие какой-либо структуры в спектре и его сильная размазанность по широкой спектральной области является, по-видимому, следствием размытого статистического распределения полимера по длинам участков сопряжения.

Если длина участка сопряжения определяется длиной макромолекулы, то при увеличении \bar{M}_n полимера должно наблюдаться увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой области спектра. Если длина участка сопряжения охватывает области заметно меньше длины молекул, то спектр поглощения не должен зависеть от молекулярного веса. Из рис. 8 видно, что спектры фракций ПИФАТ-2—4 очень слабо отличаются друг от друга, хотя их молекулярные веса лежат в пределах 1000—2200 (табл. 6). Поглощение фракции ПИФАТ-5 ($\bar{M}_n = 870$) несколько слабее, чем фракций 2—4, что позволяет сделать вывод о том, что непрерывное сопряжение простирается на области, малые по сравнению с длиной молекулы.

Небольшие значения величин $E_{cm}^{1\%}$ указывают на то, что доля молекул с длинными участками сопряжения невелика. Спектр поглощения фракций ПИФАТ-1,6,7 отличается от остальных фракций. Более сильное поглощение в ближней ИК-области 1,6 и 7 фракций коррелирует с повышенным содержанием йода в этих полимерах (табл. 6). Можно было предположить, что оставшийся при полимеризации молекулярный йод может образовать с полимером комплекс с переносом заряда (КПЗ), что должно было бы привести к увеличению поглощения в длинноволновой области. КПЗ полимеров с галогенами нестабильны и легко распадаются при 100—200°. Поэтому ПИФАТ был подвергнут термической обработке в вакууме с одновременным контролем спектров поглощения. При термообработке вплоть до 400° не наблюдалось никаких изменений в спектрах поглощения. В ходе термической обработки при 450—500° начинается рост поглощения в красной области. Следовательно, увеличение поглощения в ближней ИК-области фракций 1,6 и 7 нельзя объяснить образованием КПЗ молекулярного йода с полимером. По-видимому, оставшийся при синтезе йод играет роль хромофора.

ИК-спектры полимеров. При сравнении спектров мономера ЙФА и полимеров видно, что в последних исчезает полоса валентных колебаний $C \equiv C$ (2170 cm^{-1}), характерная для мономера, и значительно уменьшается интенсивность полосы 527 cm^{-1} связи $C-J$.

ИК-спектры ПИФАТ и ПИФАЦ практически идентичны, что позволяет сделать заключение, что они имеют одинаковое строение. В ИК-спект-

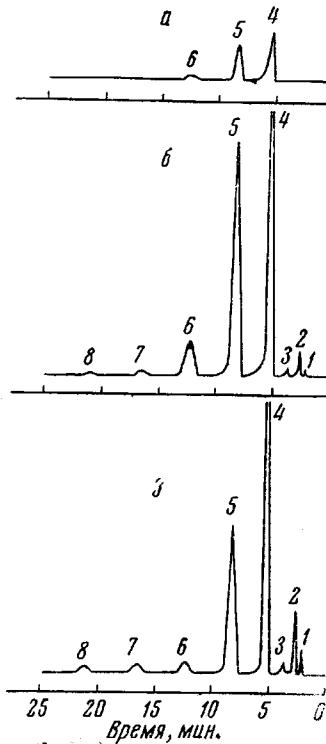


Рис. 6. Хроматограммы жидкых продуктов деструкции ПИФАТ при температурах:

a — 400; б — 600; в — 800°;
1 — n-гексан; 2 — n-гептад; 3 —
n-октан; 4 — бензол; 5 — толуол;
6 — этилбензол; 7 — стирол;
8 — фенилацетилен

рах ПИФАТ и ПИФАЦ обнаружены частоты 3070 и 3045 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $=\text{CH}$ ароматического кольца.

Так же, как в полифенилацетилене [6] и политолане [5], в спектрах ПИФА отсутствует полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$, по-видимому, вследствие высокой симметрии макромолекул полимера с *транс*-конфигурацией полиеновой цепи.

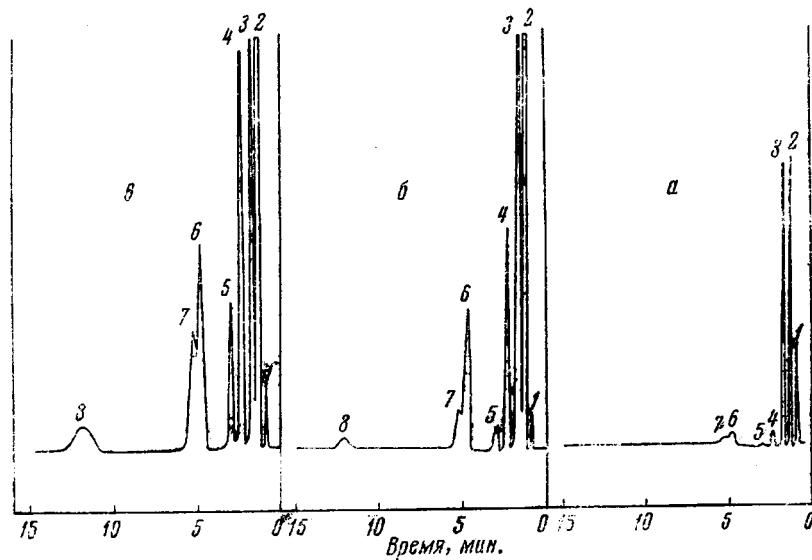


Рис. 7. Хроматограммы газообразных продуктов деструкции ПИФАТ при температурах:

a — 400; б — 600; в — 800°; 1 — метан; 2 — этан; 3 — этилен; 4 — пропан; 5 — ацетилен; 6 — пропилен; 7 — *n*-бутан; 8 — *n*-пентан

Эта полоса может совпадать с максимумом поглощения ароматического кольца около 1600 см^{-1} . Интенсивные полосы поглощения 1495 и 1447 см^{-1} характерны для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца. Полосы поглощения 1180, 1157, 1070 и 1028 см^{-1} можно отнести к плоскостным деформационным колебаниям $=\text{CH}$ кольца.

Сильные полосы поглощения 755 и 697 см^{-1} — внешнеплоскостные деформационные колебания бензольного кольца. Последние две полосы характерны только для монозамещенного бензола. И, наконец, очень слабая полоса 527 см^{-1} , характерная для связи $\text{C}-\text{J}$.

При рассмотрении ИК-спектров продуктов взаимодействия ПИФАТ с малеиновым ангидридом, полученных как в жиrole, так и в декалине, видно, что в спектрах

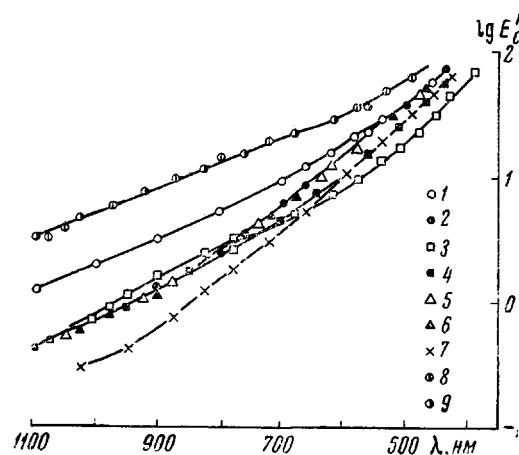


Рис. 8. Спектры поглощения ПИФА:

1 — ПИФАТ; 2 — ПИФАЦ (нефракционированные полимеры); 3 — ПИФАТ-1; 4 — ПИФАТ-2; 5 — ПИФАТ-3; 6 — ПИФАТ-4; 7 — ПИФАТ-5; 8 — ПИФАТ-6; 9 — ПИФАТ-7 (см. табл. 6)

сохраняются все основные полосы поглощения, характерные для исходных полимеров. Кроме того, обнаружены новые полосы 2950 и 2870 см^{-1} ,

которые можно отнести к валентным колебаниям групп $-\text{CH}_2$. Максимумы поглощения при 1845 и 1775 см^{-1} относятся к валентным колебаниям ангидридных групп.

В спектрах бромированного ПИФА наблюдается понижение интенсивности полосы 1600 см^{-1} , что, вероятно, связано с уменьшением участков сопряжения вследствие частичного присоединения брома по двойным связям. Кроме того, наблюдаются полосы 2950 и 2870 см^{-1} , характеризующие предельные углеводороды. Последние могут образоваться, по-видимому, вследствие присоединения HBr по месту двойных связей (HBr образуется при реакции замещения).

Таблица 6
Некоторые характеристики фракционированных полимеров ЙФА

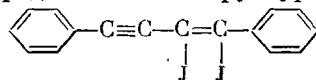
Фракция, №	Полимер	Состав смеси для фракционирования, об. %		Выход фрак- ции		\bar{M}_n	J_2 , %	Количест- во молей J_2 на макромоль полимера
		C_6H_6	CH_3OH	α	%			
1	ПИФАТ-1	20	80	0,139	7,93	1300	16,31	0,88
2	ПИФАТ-2	40	60	0,126	7,18	1000	9,98	0,39
3	ПИФАТ-3	60	40	0,762	43,40	1770	4,09	0,29
4	ПИФАТ-4	80	20	0,621	35,44	2200	1,84	0,16
5	ПИФАТ-5	100	0	0,043	2,57	870	4,55	0,15
6	ПИФАТ-6 *)	—	—	—	—	2400	10,10	0,94
7	ПИФАТ-7 **)	—	—	—	—	—	14,97	—
Итого				1,691	96,52			
Взято для фракционирования				1,756				

* Полимер выделен из нерастворимой части горячим бензолом.

** Полимер, нерастворимый в горячем бензole, растворим в диметилформамиде.

В ИК-спектре низкомолекулярного продукта ($\bar{M}_n = 460$) имеется четкая полоса валентных колебаний связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$. Кроме того, наблюдается интенсивная полоса связи $\text{C}-\text{J}$ (527 см^{-1}).

Совокупность этих данных, а также результаты элементарного анализа позволяют предположить, что выделенное низкомолекулярное вещество является димером ЙФА предполагаемой структуры:

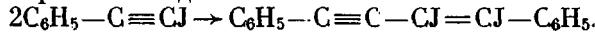


ИК-спектр ПИФА, нерастворимого в горячем бензole, идентичен спектру растворимого полимера, однако интенсивность полос несколько уменьшается. Интенсивность полос поглощения в полимере резко падает при нагревании до 400° (ПИФАТ-400). Наряду с этим, в спектре появляется новая четкая полоса 880 см^{-1} , которую можно отнести к производным бензола с различной степенью замещения. В спектрах полимеров, термолизованных при 600 и 800° (ПИФАТ-600, ПИФАТ-800), наблюдается лишь сплошной фон поглощения, что обычно связывают с образованием конденсированной ароматики.

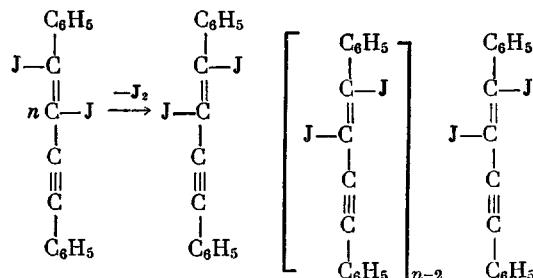
Вопрос о механизме полимеризации ЙФА до сих пор остается открытым. Однако на основании полученных экспериментальных данных можно сделать некоторые предположения о структуре изученных полимеров и механизме полимеризации.

Полученные опытные данные показывают, что: а) при полимеризации ЙФА происходит отщепление молекулярного йода; б) одним из направлений протекания реакции является образование димера; в) оставшийся в полимере йод находится, главным образом, в виде концевых групп.

Все это дает основание предположить при полимеризации ЙФА необычную стадию иницирования через образование димера вследствие диспропорционирования йода:



Вторичный акт включает процесс автокатализитической неравновесной поликонденсации димера с отщеплением молекулярного йода:



Это приводит к образованию линейного или частично разветвленного полимера. В дальнейшем не исключена полимеризация по тройным связям с переходом к лестничным полимерам [7].

На основании предложенного нами механизма поликонденсации димера ЙФА становится легко понятным и образование нерастворимых трехмерных полимеров.

Сложнее протекает полимеризация ЙФА на катализаторах Циглера — Натта.

В случае катализитической полимеризации имеет место также образование димера ЙФА. Катализическая система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_3$, обладая электроноакцепторными свойствами (как и каждый компонент катализатора, взятый в отдельности), способствует более легкому отщеплению йода уже при $50-70^\circ$. Независимо от типа взятого катализатора $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в макромоле полимера также содержится 2—3 атома йода, которые, как и в случае термической полимеризации, являются, по-видимому, концевыми группами. Существенно, что в присутствии катализаторов Циглера — Натта во всех случаях образуются только растворимые полимеры.

Дополнительным подтверждением предложенного механизма является тот факт, что при нагревании димеров, выделенных как при термической, так и катализитической полимеризации ЙФА, происходит отщепление J_2 и образование полимеров.

Таким образом, при полимеризации ЙФА получены полимеры, которые по своей структуре и свойствам близки к полидифенилбутадиену [7, 8].

Экспериментальная часть

β -Йодфенилацетилен (ЙФА) синтезировали по методу [9], т. кип. $114^\circ/14 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,6585, d_4^{25} 1,7492. Литературные данные: т. кип. 115—117°/16 мм, n_D^{20} 1,6594, d_4^{25} 1,7508. Степень чистоты мономера, определенная по кривым плавления, составляет 99,7 мол. %.

П о л и м е р и з а ц и я Й Ф А. Термическую полимеризацию ЙФА проводили в аргоне в открытых ампулах при 150° . Реакция протекает с выделением молекулярного йода в течение 5—15 мин. Полученный полимер обрабатывали метанолом, затем горячим этанолом для удаления йода. Полимеры растворяли в бензоле и отделяли нерастворимую часть. Растворимый полимер высаживали из петролейного эфира. Из бензольно-петролейного раствора был выделен низкомолекулярный продукт. Последний растворяли в бензоле, многократно промывали насыщенным раствором тиосульфата натрия и затем дистиллированной водой. Раствор упаривали досуха. Полученные продукты сушили в вакууме при 40° .

К а т а л и т и ч е с к у ю п о л и м е р и з а ц и ю Й Ф А проводили в четырехгорлом реакторе с обогревающей рубашкой емкостью 300 мл, снабженном мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода аргона. В реактор помещали 40 мл очищенного сухого бензола, 0,193 г TiCl_3 (взвесь в n -гептане), 0,15 г $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Смесь выдерживали при температуре реакции в течение 20 мин., а затем прибавляли 5,7 г ЙФА. Реакцию проводили в аргоне в течение 6 час. Реакционную массу обрабатывали смесью CH_3OH и HCl (5 : 1), затем еще 10%-ной HCl и отмывали дистиллированной водой от ионов хлора. Полимер высаживали из петролейного эфира, кипятили в этаноле для удаления йода и сушили в вакууме при 40° . Низкомолекулярные

продукты выделяли из петролейно-бензольного раствора и обрабатывали тиосульфатом, как в случае термической полимеризации. Условия полимеризации и выход продуктов приведены в табл. 1.

Бромирование полимеров проводили в растворе в CCl_4 при комнатной температуре в течение 24 час. Определяли количество брома, вступившего в реакцию присоединения и замещения. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Реакция ПИФАТ с малениновым ангидрилом (МА). В колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 30 мл ксилона (декалина), 0,60 г ПИФАТ и 0,52 г МА (избыток $\sim 420\%$ по отношению к полимеру). Реакционную массу нагревали при температуре кипения растворителя в течение 24 час.; при этом наблюдалось выделение йода, который сублимировался на холодильнике.

После окончания опыта прибавляли 150 мл бензола, и полученный раствор тщательно промывали теплой дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего МА. Растворитель отгоняли в вакууме при комнатной температуре. Полученные темно-серые продукты сушили в вакууме при 40° . Выход продуктов: в ксилоне — 0,52 г, в декалине — 0,45 г. Исходный полимер и его аддукт с МА имели следующий состав (табл. 7).

Таблица 7
Элементарный состав полимеров (%)

Полимер	C	H	J	O (по разности)
ПИФАТ	87,07	4,86	8,04	—
Аддукт, полученный в ксилоне	88,24	5,41	4,06	2,29
Аддукт, полученный в декалине	89,06	6,15	2,32	2,47

Омыление аддуктов. В колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и шариковым холодильником, помещали 0,30 г аддукта, 25 мл очищенного диоксана и 10 мл 0,25 н. спиртового раствора КОН. Нагревание проводили в течение 3 час. С учетом глухого опыта, на омыление 1 г полимерного продукта расходуется 0,0574 г КОН вместо 0,492 г для случая присоединения маленинового ангидрида по всем двойным связям.

Фракционирование ПИФАТ проводили методом дробного растворения смесью бензола и метанола в различных соотношениях из полимерной пленки, предварительно полученной на никромовой насадке. Из 1,75 г полимера получено 5 фракций. Выход фракций и их молекулярные веса приведены в табл. 6.

Молекулярные веса полимеров измеряли методом «обратной эбулиоскопии» и криоскопии.

Термомеханические кривые полимеров снимали в условиях одноосного сжатия образца (таблетки толщиной 2,40–2,50 мм) при постоянно действующей нагрузке на приборе Цейтлина [10]. Удельное давление на образцы составляло $4 \text{ кг}/\text{см}^2$ при скорости нагревания $100 \text{ град}/\text{час}$.

Термогравиметрические исследования проводили на автоматических самопишущихся термовесах АТВ-2 и ВТВ-1 конструкции ИХФ АН СССР. Скорость изменения температуры составляла $\sim 200 \text{ град}/\text{час}$, вакуум $2-4 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$.

Термическая обработка ПИФАТ (М_n = 2050) загружали в кварцевую ампулу, предварительно продутую аргоном, и помещали в трубчатую электронагревательную печь. Ампулу с полимером подключали через две последовательно соединенные ловушки к вакуумной установке. Термообработку полимеров проводили при остаточном давлении $4-5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ и температурах 400, 600 и 800° в течение 6 час. Охлаждение продуктов проводили в вакууме до комнатной температуры и систему заполняли аргоном.

Жидкие и газообразные продукты пиролиза ПИФАТ собирали в ловушках, охлаждаемых жидким азотом, и подвергали хроматографическому анализу. Условия термообработки и выхода продуктов представлены в табл. 3. Спектры ЭПР, электропроводность и ИК-спектры снимали по методикам, описанным в [6].

Рентгенограммы полимеров снимали на дифрактометре УРС-50И на отражении от плифа с использованием рентгеновского излучения K_{α}, Cu .

Измерение спектров поглощения 1%-ных растворов полимеров в бензоле проводили на спектрофотометре СФ-4.

Хроматографический анализ жидких и газообразных продуктов термодеструкции ПИФАТ проводили на хроматографе Хром-2. Жидкие продукты были разделены на двух колонках диаметром 6 мм и длиной 80 см каждая. В качестве твердого носителя применяли «рисорб», неподвижная фаза — «реоплекс 400», газ-носитель — азот; температура колонки 100° .

Газообразные продукты были разделены также на двух колонках аналогичных размеров на силикагеле АСМ при 50° .

Выводы

1. Исследована термическая (150°) и катализитическая полимеризация β -йодфенилацетилена ($50-70^\circ$) на катализаторах $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4 \cdot Al(C_2H_5)_3$.

2. Установлено, что в изученных условиях образуются полимеры с M_n до 2340. Наряду с этим были выделены димеры β -йодфенилацетилена.

3. Полученные полимеры легко бромируются, причем протекает главным образом реакция присоединения брома, слабо реагируют с малеиновым ангидридом и обладают парамагнетизмом с концентрацией $10^{18}-10^{19}$ спинов/г и повышенной электропроводностью ($\sigma_{300^\circ K} = 10^{-10}-10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

4. На основании ИК- и электронных спектров, данных о растворимости и бромировании показано, что поли- β -йодфенилацетилен является линейным полимером, имеющим отдельные участки сопряженных двойных связей.

5. Высказано предположение о поликонденсационном механизме образования поли- β -йодфенилацетилена.

6. Проведены термогравиметрические исследования и показано, что полимеры β -йодфенилацетилена обладают высокой термостабильностью.

7. Изучены процессы термодеструкции поли- β -йодфенилацетилена в вакууме при $400-800^\circ$ и рассмотрен состав жидких и газообразных продуктов термораспада поли- β -йодфенилацетилена.

8. Показано, что с ростом температуры обработки наблюдается упорядоченность полимера, которая сопровождается увеличением удельной электропроводности до $2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при понижении энергии активации проводимости до 0,07 эв; сигнал ЭПР проходит через максимум при 600° ($1,7 \cdot 10^{20}$ спинов/г).

9. Изучены ИК-спектры термолизованных полимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., **1**, 1817, 1959.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Высокомолек. соед., **6**, 1773, 1964.
3. G. Drefahl, H. H. Hörrhold, H. Brefschneider, J. Prakt. Chem., **25**, 113, 1964.
4. M. Beneš, J. Peška, O. Wichterle, J. Polymer Sci., **C2**, 1377, 1964.
5. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., **A9**, 45, 1967.
7. Ph. Teysseye, A. C. Kogn-Girard, J. Polymer Sci., **A2**, 2849, 1964.
8. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чausser, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., **A9**, 2219, 1967.
9. T. H. Vaughn, J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 2150, 1933.
10. Б. Л. Цейтлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., **22**, 352, 1956.

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON β -IODOPHENYLACETYLENE

M. I. Cherkashin, P. P. Kisilitsa, O. G. Sel'skaya, A. A. Berlin

Summary

β -iodophenylacetylene is easily thermally polymerized at $150^\circ C$ and on $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$ and $TiCl_4 \cdot Al(C_2H_5)_3$ at $50-70^\circ C$. The polymers obtained with M_n up to 2340 are easily dissolved in aromatic hydrocarbons, CCl_4 , $CHCl_3$, acetone etc, are easily brominated and hard react with maleic anhydride. Polymerization is often accompanied by splitting of molecular ionide. The macromolecule contains 2–3 iodine atoms. Together with polymers dimers of β -iodophenylacetylene $C_6H_5-C\equiv C-CJ=CJC_6H_5$ are formed. Polycondensation mechanism of poly- β -iodophenylacetylene formation from dimer is proposed. The terminal groups are iodine atoms. ESR, infrared spectra, electroconductivity and crystallinity of the initial and thermolized in vacuo at $400-800^\circ C$ polymers are studied. Composition of liquid and gaseous products of the polymer thermal degradation has been studied.

ОПЕЧАТКА

В статье М. И. Черкашина и др. «Синтез и исследование некоторых свойств полимеров на основе β -иодфенилацетилена», А10, 1964, 1968, формулу на стр. 204 следует читать:

