

чить, что определенная степень неоднородности соответствует определенной конверсии, которая не зависит от начального состава мономерной смеси. Это доказывает, что состав сополимера при постоянной степени неоднородности линейно зависит от начального состава мономерной смеси. Кривые такой зависимости приведены на рис. 2.

### Выводы

1. Дан анализ и предложен метод расчета зависимости степени неоднородности по составу образующихся сополимеров от конверсии для систем, содержащих небольшие количества второго мономера в исходной реакционной смеси.

2. Предложены графические зависимости, позволяющие легко и быстро вычислять условия получения сополимера, требуемого состава и заданной степени неоднородности по составу:

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
23 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Simha, H. Branson, J. Chem. Phys., **12**, 253, 1944.
2. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **13**, 199, 1945.
3. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1781, 1946.
4. G. Ham, Copolymerization, New York — London — Sidney, 1964.
5. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, **37**, 2247, 1968.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
7. G. Markert, Makromolek. Chem., **103**, 109, 1967.
8. G. Markert, Makromolek. Chem., **109**, 112, 1967.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
10. А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **B9**, 571, 1967.
11. А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **A10**, 2460, 1968.
12. Л. Д. Мазо, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **B10**, 615, 1968.

УДК 541.64:542.952/954 : 547.316.4

## КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЭТИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

**М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова,  
Э. И. Бродская, И. Д. Калихман**

Ранее Прайс и Маккеон [1] сообщили о безуспешной попытке катионной полимеризации винилацетилена и 3-этилвинаилацетилена в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{BF}_3$ .

В дальнейшем было показано, что в присутствии катализатора Циглера — Натта винилацетилен образует 1, 2, 4- и 1, 3, 5-тривинилбензол [2].

Чухаджян и Мигранян [3], проводя полимеризацию винил- и изопропенилацетилена на катализаторе  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$  и  $\text{TiCl}_4$ , пришли к выводу, что преимущественно идет тримеризация этих соединений. Ими сообщается, что подбором условий можно получить линейный полимер, однако его строение не обсуждается.

Нами была осуществлена полимеризация винилизопропенилацетилена (ВИПА) [4] в присутствии обычных катализаторов катионной полимеризации и показана возможность получения полициклических, лестничных полимеров с системой сопряженных двойных связей.

В данном сообщении приводятся результаты, полученные при полимеризации винилацетилена (ВА) и 1-этилвинаилацетилена (ЭВА) в присутствии  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Было обнаружено, что так же, как и в случае ВИПА [4], применение небольших количеств катализатора (1—2 мол. %) не приводит к заметному выходу полимера ВА, что объясняется образованием нереакционного комплекса катализатора с мономером и, возможно, с образующимся полимером.

На образование комплекса указывает появление окраски при добавлении катализатора к мономеру, что заметили еще Прайс и Маккоен [1].

При добавлении большого количества катализатора (50 мол. %) удается достигнуть выхода полимера 10—20%.

Полимеризация ЭВА была осуществлена при использовании умеренных количеств катализатора (3—4 мол. %), но при условиях, обеспечивающих диссоциацию комплекса (нагревание до  $85^\circ$ ).

При полимеризации ВА под влиянием  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  уже при сравнительно небольшой глубине полимеризации даже при разбавлении дихлорэтаном наблюдается гелеобразование и образуется нерастворимый полимер. Продукт полимеризации представляет собой легкий светло-желтый порошок.

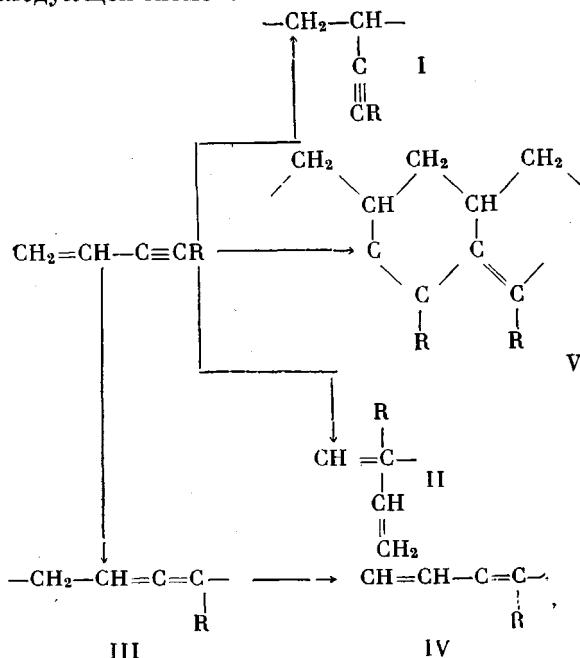
Растворимые, но теряющие растворимость при хранении полимеры ВА удалось получить при полимеризации в присутствии трифтор- или трихлоруксусной кислоты, однако молекулярный вес этих продуктов невелик ( $M_n \approx 1000$ ).

При использовании  $\text{CF}_3\text{COOH}$  полимеризация ВА может быть осуществлена при комнатной температуре в растворе, в то время как с  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  полимеризация протекает значительно медленнее и только в блоке.

В отличие от ВА, ЭВА полимеризуется на  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с образованием растворимого, устойчивого при хранении полимера с  $M_n = 6000$ .

Ввиду образования растворимых полимеров следует исключить возможность протекания трехмерной полимеризации по двойной и тройной связям.

Наиболее вероятные направления полимеризации ВА и ЭВА можно представить следующей схемой:



где  $R = H$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

Для исследования строения полученных продуктов были использованы методы ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектре полимера ЭВА (рис. 1) отсутствуют полосы поглощения, характерные для ацетиленовых ( $2100, 2230 \text{ см}^{-1}$ ) и винильных связей ( $900, 910, 975, 1410, 1610, 3100 \text{ см}^{-1}$ ), что исключает образование структур I и II.

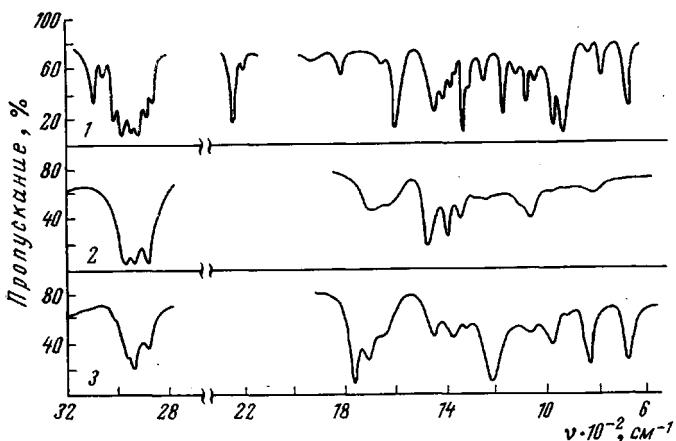


Рис. 1. ИК-спектры:  
1 — ЭВА, 2 — полимера ЭВА, полученного в присутствии  $\text{BF}_3$ ,  
3 — полимера ВА, полученного в присутствии  $\text{CCl}_3\text{COOH}$

Для полимера ВА имеется лишь слабая полоса поглощения ацетиленовой конечной группы ( $3300 \text{ см}^{-1}$ ) и полностью отсутствуют полосы поглощения винильных групп.

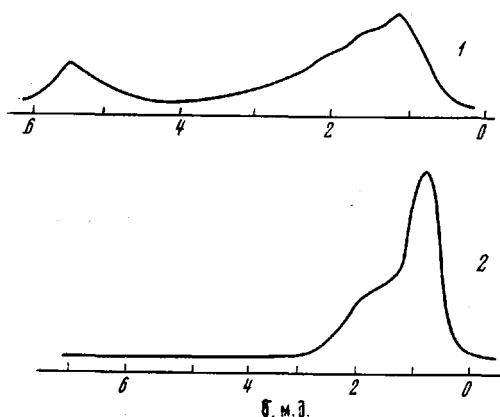


Рис. 2

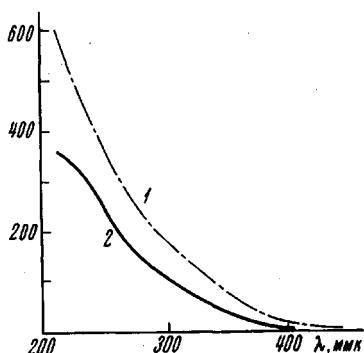


Рис. 3

Рис. 2. ЯМР-спектры полимеров, полученных при катализитической полимеризации ВА в присутствии  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (1) и ЭВА в присутствии  $\text{BF}_3$  (2)

Рис. 3. Электронные спектры полимеров ЭВА (1) и ВА (2)

В спектре полимера ЭВА отсутствуют полосы поглощения в области  $1950 \text{ см}^{-1}$ , характерные для алленовой группировки, соответствующей структуре III. Однако эта полоса (слабая) имеется в спектре полимера ВА.

Фоновое поглощение в области  $700 - 1800 \text{ см}^{-1}$  и размытый максимум в области  $1600 - 1700 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии системы сопря-

женных двойных связей в полимерах ВА и ЭВА и указывают на присутствие структур IV или V.

В спектре поли-ВА появляются, а в спектре поли-ЭВА усиливаются (при сравнении с мономером) полосы поглощения в области 2800 — 3000 см<sup>-1</sup>, относящиеся к насыщенной цепи (—CH<sub>2</sub>—CH—)<sub>n</sub>, которая образуется при полимеризации по винильной группе.

Наличие насыщенной цепи противоречит образованию структуры IV.

В спектре ЯМР полимера ВА имеется широкий интенсивный сигнал протонов насыщенных групп при 0,8—3,2 м. д. и слабый широкий сигнал олефиновых протонов в области 5,2 — 6,3 м. д. (рис. 2). Соотношение площадей сигнала 3:1 может соответствовать из всех рассматриваемых структур лишь структуре V.

В спектре полимера ЭВА (рис. 2) имеется только широкий интенсивный сигнал протонов насыщенных групп и отсутствуют сигналы олефиновых протонов. Этот результат может быть получен в случае образования структуры I и V.

Однако в ИК-спектре полимера ЭВА отсутствуют полосы поглощения характерные для ацетиленовых групп, и, следовательно, структуру I можно исключить из рассмотрения.

Наличие в полученных полимерах системы сопряженных двойных связей, характерной для структуры V, подтверждается УФ-спектрами, в которых наблюдается спад в длинноволновую область примерно до 300 мкм (рис. 3), что соответствует 4—5 двойным связям в участках сопряжения. Кроме того, полимеры дают качественную реакцию на полиены (синее окрашивание с SbCl<sub>3</sub>).

Таким образом, полученные результаты показывают, что полимеризация ВА и ЭВА протекает как по винильной, так и по ацетиленовой связям, с образованием лестничных полимеров.

Как и следовало ожидать, эти полимеры дают узкий одиночный сигнал ЭПР, характерный для полимеров с системой сопряжения. Концентрация парамагнитных частиц составляет 10<sup>17</sup> — 10<sup>18</sup> г<sup>-1</sup> в зависимости от условий получения полимера, ширина сигнала ΔH = 7 — 10 э.

Удельное электрическое сопротивление полимеров при 20° — порядка 10<sup>15</sup> ом·см, энергия активации проводимости — 1,5 — 1,6 эв.

Все полученные полимеры рентгеноаморфны.

### Экспериментальная часть

ВА получали по методике [5], промывали 2%-ным раствором солянокислого гидроксиамина, затем водой, сушили над прокаленным CaCl<sub>2</sub> и перегоняли при 5°.

ЭВА получали из ВА и бромистого этила в присутствии амида Na [6]. Для полимеризации использовали мономер с т. кип. 84,3—85°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4510 и чистотой 99,4%, определенной методом газожидкостной хроматографии.

### Результаты полимеризации ВА и ЭВА

Мономер	Катализатор	Количество катализатора, мол. %	Соотношение мономер : дихлорэтан	Температура, °C	Время, часы	Выход, %	Раство-ритель
ВА	BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10	1 : 5	20	310	Следы	—
	»	50	1 : 5	-10	24	Следы	—
	»	50	1 : 5	20	24	20	н.
	CCl <sub>3</sub> COOH	25	—	20	2000	1	р.
	»	50	—	60	24	10	р.
	CF <sub>3</sub> COOH	25	1 : 5	20	24	2,6	т. р.
ЭВА	»	50	1 : 5	20	24	13,5	т. р.
	BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3,5	1 : 1	85	4	12	р.

Примечание. р — растворим, н — нерастворим, т. р — теряет растворимость в процессе выделения.

Эфират фтористого бора получали по методике [7],  $n_D^{20}$  1,3848, т. кип. = 127°. Трихлоруксусную кислоту (реактив х.ч.) перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. = 72,4°.

Трихлоруксусную кислоту (реактив х.ч.) сушили над  $P_2O_5$ .

Дихлорэтан (реактив х.ч.) промывали концентрированной  $H_2O_2$  и водой. Отгоняли азеотроп с т. кип. 79°, а следы влаги удаляли перегонкой над  $P_2O_5$ .

Полимеризация винилацетилена в присутствии  $BF_3O(C_2H_5)_2$  и  $CF_3COOH$ . 100 мл дихлорэтана помещали в колбу емкостью 250 мл, продували очищенным азотом, охлаждали до -20° и добавляли 20 мл (0,269 моля) винилацетилена. Затем вносили 34 мл (0,269 моля)  $BF_3O(C_2H_5)_2$  или 20 мл (0,269 моля)  $CF_3COOH$ .

Колбу еще раз продували азотом, плотно закрывали и выдерживали при заданной температуре (таблица). Продукт осаждали, выливая смесь в метанол. Нерастворимые полимеры очищали экстракцией метанолом в аппарате Сокслета в течение нескольких суток. Растворимые полимеры промывали на фильтре спиртом и водой до отсутствия кислой реакции и затем подвергали четырехкратному переосаждению из дихлорэтана или бензола в метаноле. Полимеры сушили в вакууме над  $P_2O_5$  при комнатной температуре.

Полимеризация ВА в присутствии  $CCl_3COOH$ . 6,8 г  $CCl_3COOH$  помещали в стеклянную ампулу, продували очищенным азотом и при охлаждении сухим льдом добавляли 3 мл (2,1 г) ВА. Ампулу запаивали и помещали в терmostat при 60° ± 0,1. Спустя 24 часа полученный полимер осаждали в метанол, промывали и выделяли так же, как при полимеризации с  $CF_3COOH$ .

Полимеризация ЭВА в присутствии  $BF_3O(C_2H_5)_2$ . В четырехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную затвором, капельной воронкой и трубкой для ввода газа, пропускали очищенный азот, вносили 50 г мономера, 50 мл дихлорэтана и при перемешивании добавляли катализатор. Смесь терmostатировали при 85° ± 0,1. Затем приливали 30—40 мл бензола и пропускали сухой аммиак для осаждения катализатора. Осадок отфильтровывали, а полимер из раствора осаждали в спирт, очищали четырехкратным переосаждением из бензола в метанол и сушили над  $P_2O_5$  в вакууме.

Исследование полимеров проводили так же, как поли-ВИПА [4].

## Выводы

1. Осуществлена полимеризация винилацетилена (в присутствии  $CCl_3COOH$  и  $CF_3COOH$ ) и этиловинилацетилена (в присутствии  $BF_3$ ).

Получены растворимые аморфные полимеры, которые обладают свойствами, характерными для полимеров с системой сопряженных связей (сигнал ЭПР, повышенная электропроводность).

2. Исследование строения полученных полимеров методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии показало, что полимеризация протекает как по двойной, так и по ацетиленовой связям с образованием лестничных полимеров с системой сопряжения.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
1 IV 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Price, T. E. McKeon, J. Polymer Sci., 41, 445, 1959.
2. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. Handley, J. Organ. Chem., 26, 2234, 1961.
3. Г. А. Чухаджян, Т. Ш. Мигранян, Арм. химич. ж., 20, 812, 1967.
4. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, Высокомолек. соед., A11, 1558, 1969.
5. Д. В. Соколов, Г. С. Литвиненко, Ж. И. Исин, Изв. АН КазССР, серия химич., 1959, 68.
6. А. А. Петров, Е. А. Лепорская, Ж. органич. химии, 23, 1038, 1953.
7. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд-во АН СССР, 1956.