

са пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5, что характерно для радикальных процессов.

2. Относительные активности MMA и ВА в присутствии ТАМ и трифторуксусной кислоты ($r_1 = 2,8$ (MMA) и $r_2 = 0,12$ (ВА)) значительно изменились по сравнению с константами, полученными из данных по сополимеризации этих мономеров в присутствии обычных радикальных инициаторов.

3. Найдено, что в результате обменной реакции между ТАМ и трифторуксусной кислотой образуется новый комплекс — диацетилацетонаттрифторацетат марганца (III).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
5 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, Ch. Berding, Angew. Chemie, **77**, 322, 1965.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Т. А. Няпки, Высокомолек. соед. **A10**, 1806, 1968.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, М. Э. Розенберг, В. Громов, Авт. свид. 231802, 1968, Бюлл. изобретений, 1968, № 36, 87.
4. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 794, 1969.
5. G. H. Gartledge, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4416, 1951.
6. F. R. Mayo, C. Walling, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1523, 1948.
7. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., **B11**, 844, 1969.
8. F. R. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
9. F. Fineappel, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 259, 1950.
10. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. химии, **21**, 1269, 1947; Докл. АН СССР, **56**, 177, 1947.

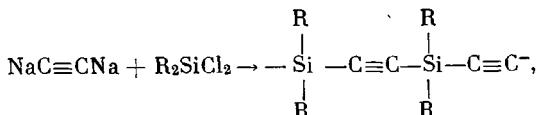
УДК 541.64 : 542.952/954

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИСИЛАЦЕТИЛЕНОВ

*Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. Н. Шумов,
Л. Л. Васильева*

Впервые кремнийорганические полимеры с тройными связями в цепи были получены взаимодействием Na-ацетиленидов бисацетиленов и димагнийдигалоидами производными кремнийорганических соединений [1—3].

В настоящей работе проведены исследования ранее предложенного [4] метода синтеза кремнийорганических полимеров с ацетиленовыми группировками в цепи (полисилацетиленов)



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; CH_3 ; $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Полисилацетилены получали при $200-290^\circ$ в инертном растворителе (гексадекане) в токе аргона; время реакции 5—10 час. Были использованы различные дигалоидные производные кремния: диметил-, метилфенил-, дифенил-, метилвинил-, фенилвинилдихлорсиланы. Динатрияацетиленид получали по методике [5].

Таблица 1

Свойства полисилацетиленов

Полимер, №	Строение элементарного звена полимера	Температура, °C	Выход, %	Удельная электропроводность в вакууме $10^{-3}/50^{\circ}$ $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Цвет
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	200	24,3	$3,4\cdot 10^{-12}$	Коричневый
		250	52,3	$5,7\cdot 10^{-12}$	Темно-коричневый
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	290	53,0	$6,6\cdot 10^{-12}$	»
II	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	200	9,2	$2,4\cdot 10^{-10}$	Коричневый
		250	9,9	$5,8\cdot 10^{-10}$	Темно-коричневый
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	290	14,9	$3,3\cdot 10^{-7}$	»
III	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	200	2,5	$6,9\cdot 10^{-11}$	Серо-коричневый
		250	7,6	$9,6\cdot 10^{-11}$	»
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	290	10,0	$3,6\cdot 10^{-7}$	»
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	200	41,1	$1,6\cdot 10^{-12}$	Желтый
		250	41,1	$3,2\cdot 10^{-12}$	»
	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	290	52,5	$5,0\cdot 10^{-12}$	»
V	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	290	14,7	$5,8\cdot 10^{-12}$	Светло-коричневый

Продукты реакции представляли собой окрашенные от серо-коричневого до желтого цвета порошкообразные вещества, нерастворимые в органических растворителях и в серной кислоте и термостабильные до 350° .

Свойства полученных полимеров представлены в табл. 1.

Полимеры, полученные из дифенилдихлорсилана и диметилдихлорсилана, прогревали при $350-450^{\circ}$ в атмосфере аргона. Удельная электропроводность увеличивалась при этом на три порядка и составила для полимера III $10^{-4}-10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что обусловлено, по-видимому, образованием сплошной структуры за счет раскрытия тройной связи. Это предположение подтверждается появлением в ИК-спектрах полимера I, прогретого при 350° , максимума в области 1600 см^{-1} , характерного для сопряженной двойной связи. Кроме того, судя по данным микроанализа и ИК-спектроскопии, происходит частичная деструкция полимеров с отщеплением фенильных и метильных групп.

Как видно из табл. 1, выход синтезированных полимеров зависит как от температуры реакции, так и от реакционной способности дигалоидных производных кремния, что вообще характерно для поликонденсационных реакций. Ухудшение реакционной способности ароматических дигалоидных производных кремния можно объяснить оттягиванием π -электронов ароматического кольца на d -орбиты атома кремния и некоторым смещением электронной плотности от атома хлора к атому кремния.

Предполагаемую структуру полученных полимеров подтверждают данные микроанализа, ИК-спектроскопии (табл. 2) и спектры комбинационного рассеяния (рис. 1).

Не исключено протекание при таких высоких температурах побочных процессов, например раскрытие тройной связи с образованием двойной связи и последующей спивки. Но отсутствие дополнительных полос поглощения в ИК-спектрах, кроме указанных в табл. 2, свидетельствует о том, что эти процессы не оказывают существенного влияния на химическую структуру полисилацетиленов.

Известно [6], что группировка $-C\equiv C-$ в ИК-спектрах кремнийорганических полимеров с тройными связями в цепи не всегда проявляется вследствие симметрии и псевдосимметрии. В таких случаях для установления тройной связи должна использоваться спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) или химические методы [3].

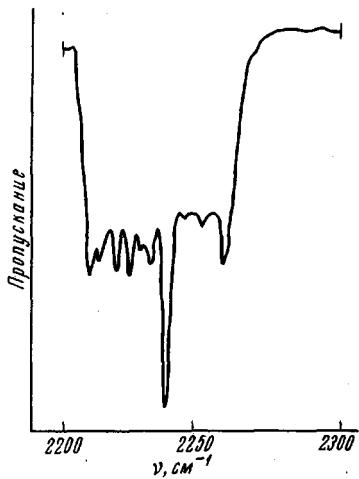


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния полимера IV. Спектрометр «RHI» Raman Laser

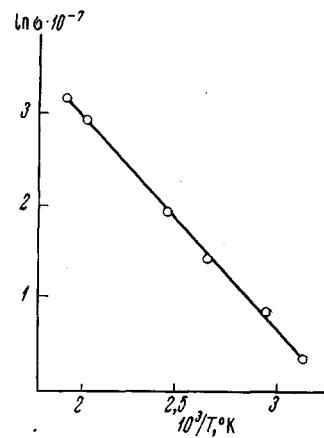


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности полимера II, полученного при 290° из фенилметилдихлорсилана

До недавнего времени область применения КР-спектроскопии ограничивалась только бесцветными прозрачными растворами. Лазерные спектрометры КР позволяют изучить спектральные свойства жидких и твердых веществ.

Использование метода лазерной КР-спектроскопии позволило нам непосредственно определить присутствие связей $-C\equiv C-$ в полученных полисилацетиленах. На рис. 1 изображена часть спектра ($2200-2300 \text{ см}^{-1}$) КР полимера IV, полученного из винилметилдихлорсилана при 290°. Наличие нескольких максимумов поглощения в области, соответствующей группировке $-C\equiv C-$, характерно для дизамещенной тройной связи [7].

Изучение электрофизических свойств полисилацетиленов показало, что значения удельной электропроводности полученных полимеров лежат

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения на ИК-спектрах полисилацетиленов

Полимер, №	Полосы поглощения связей в см^{-1}						
	$\text{Si}-\text{CH}_3$	$\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Si}-\text{C}$	CH_3	C_6H_5	$\text{C}=\text{C}$ (ароматиче- ские)	$\text{C}=\text{C}$ (винильные)
I	800 1430 1470	—	480 790	1250	—	—	—
	—	1390 1430 1470	500 570 700	—	1050 1120	1600	—
	800 1430 1470	—	500	1250	—	—	1590
III	—	—	—	—	—	—	—
IV	—	—	—	—	—	—	—

в пределах $10^{-8} - 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (табл. 1); зависимость удельной электропроводности от температуры подчиняется экспоненциальному закону (рис. 2); значения энергии активации проводимости равны $0,1 - 0,45 \text{ эВ}$. Все это позволяет отнести полученные кремнийорганические полимеры с тройными связями в цепи к классу органических полупроводников.

Электрофизические свойства и сравнительно высокая термическая стабильность синтезированных полисилацетиленов свидетельствуют о наличии специфического внутримолекулярного взаимодействия между атомом кремния и связью $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в макромолекулах этих полимеров.

Можно предположить, что введение кремния в цепь полимера, содержащего сопряженные тройные связи, не нарушает сопряжения, так как атомы этих элементов имеют вакантные d -орбитали, которые могут быть акцепторами π -электронов тройной связи.

Частичное взаимное перекрывание π -электронных облаков и d -орбиталей обусловливает участие последних в образовании дополнительной химической связи; при этом элемент становится как бы двоесвязанным ($p_{\pi} - d_{\pi}$ -сопряжение). Это подтверждается наличием полупроводниковых свойств у кремнийорганических полимеров с ацетиленовыми связями в цепи.

Экспериментальная часть

Все реакции проводили в среде безводного растворителя (гексадекана) в атмосфере аргона.

Поликонденсация дифенилдихлорсилина с динатрийацетиленидом. К 2 г динатрийацетиленida в 75 мл гексадекана при 290° постепенно прибавляли 7,2 г дифенилдихлорсилина. После прибавления всего количества силана смесь кипятили 8 час. После окончания процесса реакционную смесь отфильтровали от гексадекана, экстрагировали серным эфиром в аппарате Сокслета для удаления растворителя в течение 5 час., после чего промывали полученный полимер водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный порошкообразный полимерный продукт выдерживали при 100° в вакууме. Получили 0,6 г полимера III с выходом 10%.

Найдено, %: C 78,82; H 5,73; Si 11,86. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Si}$. Вычислено, %: C 81,28; H 5,20; Si 13,52.

Все остальные полимеры получали аналогично. Сходимость вычисленного и найденного элементарного состава имеет тот же порядок.

Электрофизические свойства. Для изучения зависимости удельной электропроводности полимеров от температуры образцы прессовали в виде таблеток из синтезированных полисилацетиленов диаметром 8 мм и толщиной 1,5—2 мм. Полученные таким образом образцы тренировали и затем исследовали в вакуумной системе (10^{-3} мм). Конструктивно измерительная ячейка состоит из трех медных электродов: двух измерительных и охранного, исключающего утечку по поверхности. Собственное сопротивление измерительной ячейки составляло в интервале $20 - 300^\circ$ более 10^{14} ом . Сопротивления образцов измеряли с помощью термометра МОМ-4.

Выводы

1. Разработан новый метод синтеза полимеров, содержащих в цепи атомы кремния, чередующиеся с группировками $-\text{C}\equiv\text{C}-$, поликонденсацией динатрийацетиленда с диорганодихлорсиланами.

2. Исследована структура полимеров методом ИК- и КР-спектроскопии и показано наличие у них полупроводниковых свойств.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
5 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 729.
2. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 428, 1965.
3. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А9, 910, 1967.

4. В. Н. Шумов, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, Высокомолек. соед., Б12, 101, 1970.
5. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, Высокомолек. соед., Б11, 18, 1969.
6. Г. Н. Горшков, М. Н. Губарева, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ж. физ. химии, 39, 2995, 1965.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 90.

УДК 541.64 : 542.952/954

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

*Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Павлюков,
В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Б. А. Кренцель*

Ранее было показано, что при полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ в растворе пропана имеет место образование «долгоживущих» макроцепей полипропилена [1]. Значительные времена «жизни» макроцепей позволяют осуществить синтез блок-сополимеров пропилена с рядом виниловых мономеров путем последовательной подачи мономеров в зону реакции [1—3]. При этом «живой» конец макроцепи пропилена является активным центром гомополимеризации введенного сомономера. Время жизни макроцепей полипропилена τ определяется температурой полимеризации и составляет свыше 5 час. при температуре полимеризации 30° ; 3—4 часа — при 40° ; 2—3 часа — при 50° ; 1,5—2 часа — при 60° и 1 час — при 70° [1]. С повышением температуры полимеризации τ уменьшается, по-видимому, вследствие увеличения скорости реакций обрыва цепи.

Значительная величина времени жизни макроцепей и отсутствие реакций истинного кинетического обрыва и передачи цепи позволяют предполагать, что число растущих макромолекул в процессе полимеризации должно оставаться постоянным.

Действительно, зависимость величины молекулярного веса полипропилена, определенного по величине характеристической вязкости, от выхода в процессе полимеризации при различных концентрациях $TiCl_3$ имеет линейный характер. Молекулярный вес полипропилена увеличивается с увеличением выхода полимера (рис. 1). Исключение составляет начальный участок прямой, соответствующий нестационарным условиям реакции полимеризации. Полученная зависимость M_w от выхода полимера может наблюдаться лишь в том случае, когда число растущих полимерных цепей остается постоянным во времени и возрастание выхода полимера обусловлено только увеличением длины первоначально образовавшихся макромолекул. В свою очередь, сохранение постоянного числа растущих макроцепей во времени может иметь место, если на каждом активном центре катализитической системы зарождается и продолжает расти только одна макромолекула. Таким образом, число растущих макромолекул, а следовательно, и число активных центров, можно определить по тангенсу угла наклона прямой на рис. 1 с учетом величины молекулярно-весового распределения (МВР)

$$c^* = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} \alpha = Q / \bar{M}_w$; Q — выход полимера, г/моль $TiCl_3$, \bar{M}_w и \bar{M}_n — средневесовой и среднечисленный молекулярный вес полипропилена, c^* — концентрация активных центров (АЦ) (моль АЦ/моль $TiCl_3$). Величина МВР по-