

3. H. Winn, J. Shelton, Industr. and Engng Chem., 80, 2081, 1948.
4. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. Polymer Sci., 32, 75, 1958.
5. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, J. Polymer Sci., 32, 1, 1958.
6. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. C. Cranor, J. Polymer Sci., 42, 289, 1960.
7. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1954.
8. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, 1961.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
10. G. Scott. Atmospheric Oxidation and Antioxidants, London, 1965.
11. G. Voigt, Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme, 1966.
12. К. Б. Пиотровский, Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 104.
13. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков, изд-во «Химия», 1969, стр. 124.
14. O. Lorenz, C. R. Parks, Rubber Chem. and Technol., 34, 816, 1961.

УДК 541.64:542.952:547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕНТАДИИНА-1,6 НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

А. А. Берлин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин

Известно, что полимеризация производных ацетилена может быть направлена как в сторону образования линейных полимеров [1], так и производных бензола [2]. Еще большие возможности для синтеза разнообразных структур заложены в использовании производных диацетилена с сопряженными и несопряженными тройными связями.

Цель настоящей работы — изучение на примере гентадиина-1,6 полимеризации несопряженных динонов и их сополимеризации с фенилациетиленом.

Экспериментальная часть

Гентадиин-1,6 получали по известной методике [3], сушили над безводным CaCl_2 и перегоняли при пониженном давлении на ректификационной колонке эффективностью 30 т.т. Мономер со степенью чистоты 99,9% (по данным газожидкостной хроматографии) имел т. кип. 52°/90 мм и n_D^{20} 1,4423.

Растворители и компоненты каталитической системы, использованные в работе, чистили по стандартным методикам.

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в трехгорных реакторах с рубашкой под аргоном. Процесс обрывали добавлением смеси метanol:вода:конц.

Влияние условий получения полимеров гентадиина-1,6 и его сополимеров с фенилациетиленом на выход и молекулярную массу

Растворитель	Концентрация гентадиина-1,6, моль/л	Концентрация фенилациетилена, моль/л	Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, моль/л	Концентрация TiCl_3 , моль/л	Выход растворимого в бензоле полимера, %	\overline{M}_n	Элементарный состав, %			
							C	H	O	зола
Бензол	0,9	—	0,045	0,045	17,5	3825 *	89,53	8,48	1,96	—
	0,9	—	0,045 *	0,045	8,25	2260	—	—	—	—
»	0,706	0,353	0,063	0,063	30	1960	87,55	8,23	1,96	2,26
	0,53	0,53	0,063	0,063	3,6	1580	88,30	8,60	1,25	1,95
Бензол	0,6	0,3	0,045	0,045	12	3060	89,0	8,40	2,56	—
	0,6	0,3	0,066 *	0,022	11,8	2240	—	—	—	—

* Полимеризацию проводили в присутствии $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

Примечание. Продолжительность полимеризации во всех опытах 6 час., 50°.

$\text{HCl} = 5 : 2 : 1$ (по объему). Бензольный слой промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции на ион хлора, упаривали и остаток осаждали в n -гептан (10 : 1). Из маточного раствора выделяли смелообразные низкомолекулярные продукты. Влияние условий получения полимеров и сополимеров на их выход и молекулярную массу M_n представлено в таблице.

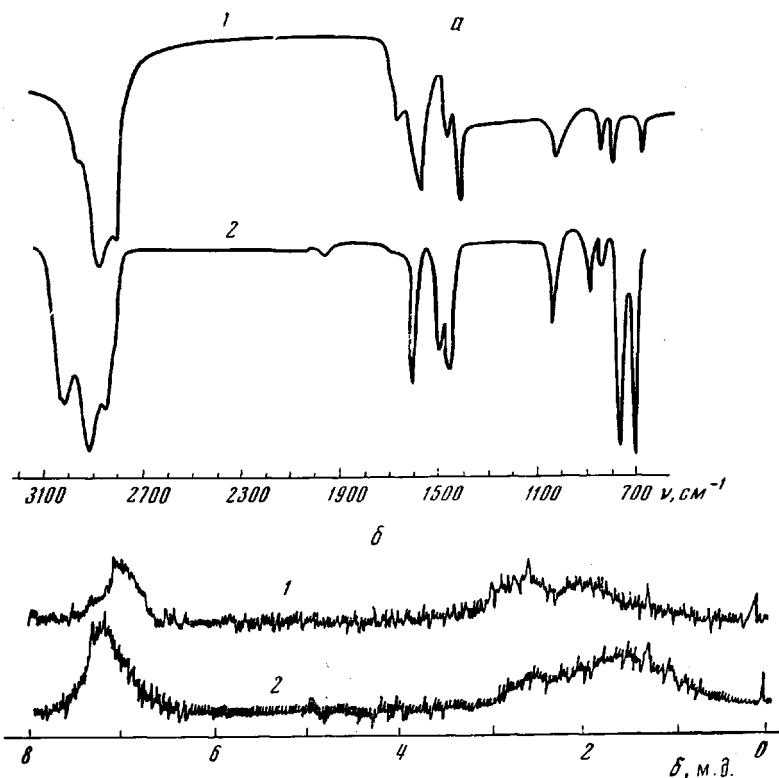
ИК-спектры снимали на приборах UR-20 или Hitachi — Perkin — Elmer в области $4000—650 \text{ cm}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с КВр.

Спектры ЯМР получены на приборе JMN-3H-60*, а спектры ЭПР — на радиоспектрометре ЭПР-2.

Молекулярные массы полученных продуктов определяли по методу [4].

Результаты и их обсуждение

Полимеризация гептадиена-1,6 приводит к образованию растворимого в бензole продукта, из которого выделен нерастворимый в n -гептане желтый порошок с $M_n = 2260—3900$, обладающий парамагнитными



ИК- (a) и ЯМР-спектры (б) полигептадиена-1,6 (1) и сополимера гептадиена-1,6 с фенилацетиленом при мольном исходном соотношении сомономеров 2 : 1 (2)

свойствами, и растворимая в n -гептане смелообразная часть с $M_n = 780$. В процессе достаточно длительной обработки (выделение, очистка, сушка) или хранения полимер теряет растворимость.

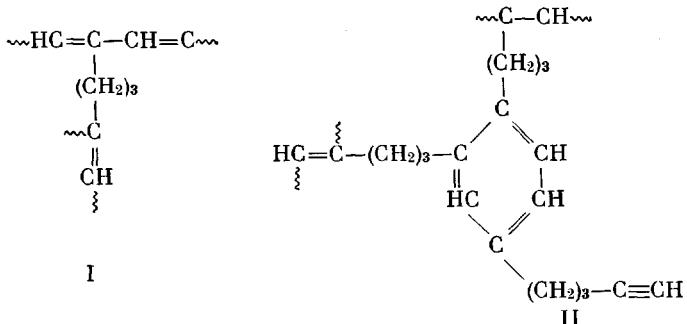
В ИК-спектре полигептадиена-1,6 присутствуют полосы, свидетельствующие о наличии бензольного ядра ($825, 875, 1050, 1500, 1605$ и плеcho при 3030 cm^{-1} , первые три из которых характеризуют 1,2,4-замещение) и алифатических CH_2 -групп ($1450, 2850, 2910 \text{ cm}^{-1}$) (рисунок, a, спектр 1). Полоса при 715 cm^{-1} может принадлежать как колебаниям

* Спектры ЯМР сняты И. Д. Калихман, за что авторы выражают ей искреннюю благодарность.

скелета $(\text{CH}_2)_n$, так и подтверждать 1,2,4-замещение в бензольном ядре [5].

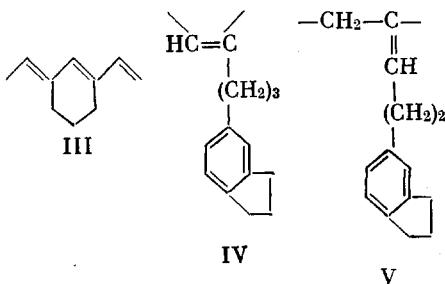
Спектр ЯМР полигептадиена-1,6 приведен на рисунке, б, спектр I.

Отсутствие в полимере монозамещенной тройной связи и образование в процессе полимеризации растворимых продуктов исключает одновременную или последовательную полимеризацию по тройным связям, которая приводила бы к структурам I и II



Предложенная ранее для полигептадиена-1,6 структура III сопряженного полиена [6] как основная также маловероятна, так как она не содержит бензольных ядер.

По-видимому, основной структурной единицей синтезированного полимера является уже обсуждавшееся ранее [7, 8] звено IV, образующееся при раскрытии тройной связи в промежуточно возникающем димере гептадиена-1,6-5-(1-пентинил)индане.



Для структуры IV должна быть характерна миграция атома водорода из боковой метиленовой группы в основную цепь, следствием которой является нарушение сопряжения в основной цепи и облегчение окисления звеньев V [1, 9]. Действительно, если свежевыделенный полигептадиен-1,6 содержит около 2% кислорода, то последующая обработка и хранение приводят к возрастанию количества кислорода до 10% и потере полимером растворимости. Протекание процессов окисления подтверждает и полоса поглощения карбонильной группы при 1710 cm^{-1} (рисунок, а, спектр I), интенсивность которой растет с увеличением количества кислорода в образце.

В пользу предложенной интерпретации свидетельствуют и результаты сополимеризации гептадиена-1,6 с фенилацетиленом, приводящей к образованию растворимого в бензоле и нерастворимого в *n*-гептане желтого парамагнитного порошкообразного полимера с $M_n = 1960 - 3060$.

В условиях сополимеризации полимеризация фенилацетиlena приводит только к смеси трифенилбензолов [2], которые в нашем случае обнаружены не были. Это, по-видимому, исключает образование гомополимеров. Структуры, аналогичные I и II, отвергаются по тем же соображениям, что и для полигептадиена-1,6. Кроме того, наличие структур типа I и II должно приводить к соотношению интегральных

интенсивностей протонов, присоединенных соответственно к насыщенным и ненасыщенным углеродным атомам, меньшему единице. В действительности такое соотношение больше единицы. В спектре ЯМР сополимера (рисунок, б, спектр 2) имеются пики при $\delta = 1,9$ и $2,5$ м. д., относящиеся к CH_2 -группам в β - и α -положении к ароматическому ядру, и пик при $\delta = 7,2$ м. д., характеризующий протоны бензольного ядра. В ИК-спектре сополимера (рисунок, а, спектр 2) наряду с полосами поглощения, имеющимися в полигептадиине-1,6, присутствует полоса при 770 cm^{-1} , характерная для монозамещенного бензольного кольца.

Поскольку соотношение интегральных интенсивностей протонов у ненасыщенных и насыщенных атомов углерода меняется незначительно в спектре ЯМР сополимера в зависимости от исходного мольного соотношения мономеров, а выход сополимера и его \bar{M}_n падают в ряду соотношений гептадиин-1,6 : фенилацетилен = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, вероятной является структура сополимера с чередованием звеньев IV и фенилацетиленена.

Выводы

1. Изучена полимеризация гептадиина-1,6 и его сополимеризация с фенилацетиленом на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$.

2. Основная структурная единица синтезированного полигептадиина-1,6 образуется в результате полимеризации по тройной связи промежуточно возникающего димера гептадиина-1,6-5-(1-пентинил)индана.

3. При сополимеризации с фенилацетиленом гептадиин-1,6 вступает в реакцию также в виде димера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, И. П. Чернышева, М. Г. Чausser, Б. Г. Задонцев, Сб. Химия ацетиlena, изд-во «Наука», 1967, стр. 327.
2. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Успехи химии, 35, 1204, 1966.
3. А. L. Неппе, K. W. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc., 67, 484, 1945.
4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
5. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
6. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1697, 1961.
7. E. C. Colthup, L. S. Mergiether, J. Organ. Chem., 30, 5169, 1961.
8. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160.
9. М. Г. Чausser, И. Д. Каляхман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2421.

УДК 541.64 : 552.125 : 534.8

ОЦЕНКА ДОЛИ НЕСУЩИХ НАГРУЗКУ ЦЕПЕЙ В АМОРФНЫХ ПРОСЛОЙКАХ ОТ ЧИСЛА ЦЕПЕЙ В КРИСТАЛЛИТЕ ПО ДАННЫМ АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Л. Е. Утевский

Акустический метод широко применяется для определения среднемолекулярной ориентации полимеров [1—5]. Однако среднемолекулярная ориентация вряд ли может служить характеристикой, определяющей прочностные свойства полимеров, так как разрушение последних происходит по более слабым межкристаллитным аморфным участкам [6, 7].