

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1973

УДК 541.64:546.34:547.31

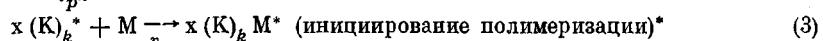
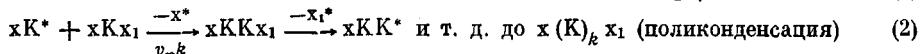
ОБРАЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ С ФЕНИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ В СИСТЕМЕ ЛИТИЙ — *n*-ДИХЛОРБЕНЗОЛ — ВИНИЛЬНЫЙ ИЛИ АЦЕТИЛЕНОВЫЙ МОНОМЕР

Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова

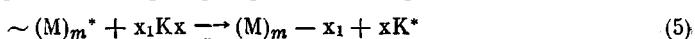
Совмещение процессов полимеризации и поликонденсации в ходе роста одной и той же макромолекулы может быть достигнуто, если промежуточные активные центры (радикалы, ионы) в элементарных актах присоединения и конденсации имеют одну и ту же природу. Например, если поликонденсация протекает по радикальному механизму (полирекомбинация), то введение в реакционную среду ненасыщенного мономера, присоединяющего промежуточные радикалы, обеспечит образование соответствующего сополимера. Это наблюдали на примерах разложения бензидин-бис-диазонийхлорида в присутствии винильных [1—3] и ацетиленовых [4—6] мономеров и при окислительной дегидроконденсации ароматических аминов в присутствии ацетиленовых соединений [7].

При совместном присутствии в реакционной среде конденсирующемся агента $x - K - x_1$ (x, x_1 — отщепляемые группы) и ненасыщенного мономера M в общем случае возможны два основных варианта совмещения полимеризации и поликонденсации в зависимости от того, на каком из исходных компонентов в первую очередь возникает активный центр, ответственный за рост цепи.

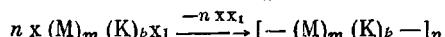
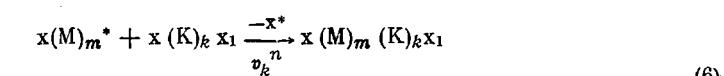
1. Конденсирующийся компонент образует активный центр $\sim K^*$ (например, вследствие диссоциации по связи $K - x_1$). При этом возможны следующие основные реакции:



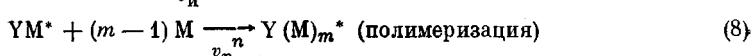
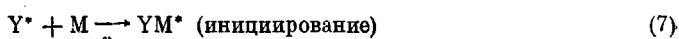
обрыв цепи при полимеризации, например в результате передачи цепи на xKx_1



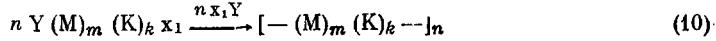
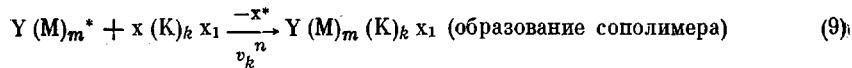
и образование сополимера



2. Мономер M образует активный центр M^* , например, присоединяя инициатор, генерирующий активные центры Y^* . В этом случае к образованию сополимера K и M может привести следующая последовательность реакций:



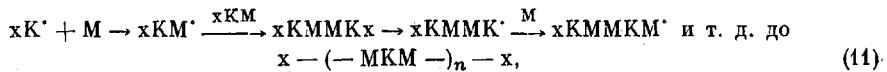
* Присоединение активного центра к ненасыщенному мономеру.



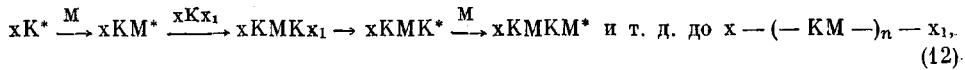
Из рассмотрения этих принципиальных возможностей следует, что совмещение процессов поликонденсации и полимеризации с образованием соответствующего сополимера возможно лишь при соблюдении следующих условий: скорость присоединения $-K^*$ или Y^* к М v_u должна быть большей или сравнимой со скоростью поликонденсации v_p^k , так как при $v_p^k \gg v_u$ основным продуктом будет гомополимер $(-K)_k$; скорость гомополимеризации v_p^n не должна значительно превышать скорость связывания M^* с $K(v_k^n)$, так как в противном случае преимущественно будет образовываться гомополимер $(-M)_m$; скорость обрыва цепи при полимеризации v_o должна быть ниже v_k^n , так как при $v_k^n < v_o$ образуются лишь низкомолекулярные продукты или гомополимер $(-M)_m$; однако это общее условие в частном случае, приведенном в уравнении (5), может и не выполняться, если образующийся при передаче цепи фрагмент Mx_1 может в дальнейшем участвовать в поликонденсации с отщеплением заместителя x_1 .

Выполнению двух первых условий способствуют такие факторы, как донорный характер одного из компонентов и акцепторный характер другого, а также возможность сопряжения в системе К — М. Оба эти фактора понижают энергию активации реакций (3), (6) и (9), являющихся ключевыми при образовании сополимера, и одновременно способствуют образованию сополимера с регулярным чередованием звеньев К и М.

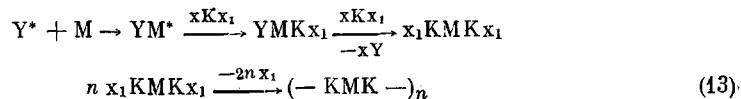
Однако в общем случае, когда различия в значениях v_p^k , v_p^n , v_u и v_k^n невелики, продуктом реакции будет сополимер со статистическим распределением звеньев. Строгое чередование звеньев возможно лишь при $v_k^n \gg v_p^n$ и $v_u \gg v_p^k$, причем полирекомбинационный механизм может привести к сополимеру, в котором на каждый остаток К приходится 2 звена М ($k = 1, m = 2$)



а при конденсации по реакции замещения максимально возможное мольное соотношение звеньев $m: k = 1$, если к мономеру присоединяется непосредственно конденсирующийся компонент



но возможно и $m: k \leq 0,5$, если к мономеру присоединяется третий компонент



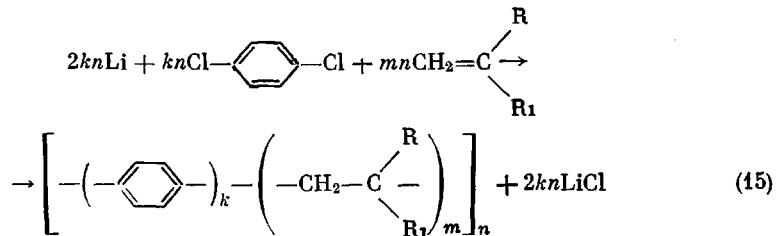
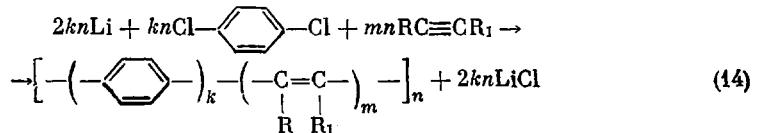
Таким образом, при подавлении реакции присоединения мономера к собственному радикалу или иону (M^*), по максимально достижимому соотношению звеньев в сополимере можно судить о механизме реакции.

Например, восстановление бензидин-бис-диазонийхлорида солями Ti^{3+} и Fe^{2+} и окисление n -фенилендиамина солями Ce^{4+} в присутствии ацетиленовых мономеров, не вступающих в гомополимеризацию в принятых условиях, привело при избытке ацетиленового компонента к $2 \geq m/k > 1$ [5, 7], что свидетельствует о радикальном (полирекомбинационном) механизме поликонденсации.

Условие $v_k^n \gg v_p^n$ выполнимо, в частности, тогда, когда $v_p^n = 0$ или очень мала, т. е. используется мономер, не способный к гомополимеризации или полимеризующийся с незначительной скоростью. Такие мономеры, тем не менее, принципиально могут быть введены в процесс образования сополимера с конденсирующимся агентом, если в отличие от M^* , K^* или Y^* могут присоединяться к М с достаточной скоростью. Таким образом, при соответствующем подборе реагентов при поликонденсации в присутствии неполимеризующегося ненасыщенного соединения возможно вовлечение последнего в процесс образования макромолекулы, и, следовательно, принцип совмещения поликонденсационных и полимеризационных реакций расширяет круг веществ, которые могут быть использованы для синтеза полимеров.

Подбор исходных веществ и условий реакции позволяет осуществить случай, когда $v_p^n > v_k^n > 0$ и $v_p^k > v_u > 0$. В макромолекуле образующегося при этом сополимера будут чередоваться блоки $(K)_k$ и $(M)_m$, что представляет самостоятельный интерес как новая возможность синтеза блок-сополимеров. Так, разложение бензидин-бис-диазонийхлорида в присутствии акрилонитрила, стирола или метилметакрилата, которые легко полимеризуются под действием солей диазония, приводит к образованию сополимеров винильных мономеров с полиазофениленовыми блоками даже при избытке мономера [1, 2].

В данной работе исследована возможность совмещения процессов полимеризации и поликонденсации в системе литий — *n*-дихлорбензол (ДХБ) — винильный или ацетиленовый мономер. Предварительно было установлено, что ДХБ в присутствии Li в среде тетрагидрофурана образует полифенилен. Как известно [8], процессы дехлорирования литием протекают через промежуточное образование литийорганических соединений. С другой стороны, известно, что литий и литийорганические соединения присоединяются к ацетиленовым соединениям [9] и могут служить инициаторами полимеризации мономеров винильного ряда [10]. Таким образом, в указанной выше системе следовало ожидать образования сополимеров с фениленовыми группами в главной цепи по схемам



Обсуждение результатов

Образующийся в отсутствие винильных и ацетиленовых мономеров полифенилен имеет разветвленную структуру и по ИК-спектрам не отличается от продукта поликонденсации ДХБ в присутствии Na [11]. Полоса неплоскостных деформационных колебаний *пара*-замещенного бензола в полученном полифенилене лежит около 820 cm^{-1} ; наблюдается также полоса 1400 cm^{-1} , характерная для плоскостного расположения колец, но валентные колебания 1600 cm^{-1} имеют лишь среднюю интенсивность и отчетливо проявляются полосы монозамещенных бензольных колец 700 и 760 cm^{-1} , причем соотношение оптических плотностей $D_{700}/D_{820} = 1$. Разветвленная структура полифенилена подтверждается также присутствием полос 780 и 880 cm^{-1} , характерных для 1,2- и 1,3-замещенных фенильных циклов.

Поликонденсация ДХБ в присутствии ацетиленовых мономеров. При добавлении в реакционную смесь, содержащую Li и ДХБ, ацетиленовых мономеров — дифенилацетилена (ДФА) и диметилового эфира ацетиленди-карбоновой кислоты (ЭАДК) — наблюдали также повышение выхода и молекулярного веса полимера, причем выход достигает значений, превосходящих вычисленные для полифенилена (табл. 1), что свидетельствует об участии ЭАДК и ДФА в реакции образования полимера. Полученные продукты — порошки светло- или темно-коричневого цвета (в отличие от полифенилена, имеющего желтую окраску); они растворимы в широком круге органических растворителей, в частности в CCl_4 , который не растворяет полифенилен.

ДФА не полимеризуется в принятых условиях под действием Li и системы Li — ДХБ, добавленных в количестве 1 мол. %, а ЭАДК образует полимер с незначительным выходом (менее 4%). Поэтому приведенные выше факты свидетельствуют об образовании сополимеров.

В ИК-спектрах сополимеров проявляются полосы, характерные для функциональных групп соответствующего мономера: колебания монозамещенного бензола ($700, 760, 1450 \text{ cm}^{-1}$) в случае ДФА и сложноэфирных групп ($1170, 1220, 1730, 2945 \text{ cm}^{-1}$) в случае ЭАДК. Кроме того, сохраняются полосы, характерные для *n*-фениленовых звеньев. Во всех полимерах отсутствует полоса колебаний тройной связи.

Интересно, что в ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы 780 и 880 см^{-1} , которые должны были наблюдаться при разветвленной структуре макромолекул. Следовательно, введение ацетиленового мономера в реакционную смесь способствует более избирательному протеканию реакции 1,4-замещения в ДХБ.

Количественное определение содержания звеньев ДФА в сополимерах проводили по оптической плотности полосы 755 см^{-1} , а звеньев ЭАДК — 1740 см^{-1} . В качестве эталонов использовали гомополимеры ДФА и ЭАДК.

Таблица 1

Результаты синтеза полиенариленов при 20°

Исходные мономеры	Мольное соотношение мономеров: ДХБ	Время, часы	Выход продукта, %		$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	Содержание ацетиленового компонента, мол. % **
			полифенилена	сополимера *		
ДФА	1:4	4	32	13	23	
	1:2	4	33	11	45	
	1:1	4	49	12	45	31
	1:1	20	108	26	240	31
	3:1	20	119	33	17	31
ЭАДК	10:1	4	172	—	11,5	5
	2:1	4	200	—	25	9
	3:4	4	302	—	25	15
	1:1	4	212	—	41	17
	2:1	4	194	34	25	31
	1:1	20	215	35	240	21
	2:1	20	261	51	210	35
Полифенилен	0:1	4	12	—		—
	0:1	20	16	—	18	—

* Вычислено на структуру сополимера $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$.

** По данным ИК-спектроскопии.

Оказалось, что даже при избытке ДФА и ЭАДК в реакционной смеси содержание их звеньев в сополимере не превышает 32–35 мол. % (табл. 1). При избытке ДХБ по отношению к ДФА, но продолжительности реакции 4 часа соотношение звеньев в сополимере остается таким же. Это подтверждается одинаковым соотношением оптических плотностей полос при 755 см^{-1} (монозамещенные бензольные кольца) и 825 см^{-1} (*пара*-замещенные кольца) для всех приведенных в табл. 1 сополимеров ДФА ($D_{755}/D_{825} = 2$).

Значение частоты неплоских колебаний *пара*-замещенного бензола в сополимерах (825 см^{-1}) соответствует двум непосредственно связанным кольцам [12, 13] (820 см^{-1} для полифенилена), что при отсутствии существенной разветвленности макромолекул сополимеров свидетельствует о внедрении звеньев ДФА и ЭАДК между каждой парой фениленовых групп.

Приведенные данные свидетельствуют о преимущественном чередовании в сополимерах одного звена ацетиленового мономера с двумя *n*-фениленовыми звеньями.

В ЯМР-спектрах полимеров, полученных в присутствии ЭАДК, наряду с широким сигналом ароматических протонов в области 6,5–7,8 м.д. наблюдаются узкие сигналы для групп CH_3 при 3,4 м.д. (рис. 1). Соотношение площадей этих сигналов соответствует найденному по ИК-спектрам содержанию ЭАДК. Для сополимеров ДФА наблюдается только широкий сигнал, характерный для фениловых и фениленовых групп с максимумом при 7,1 м.д.

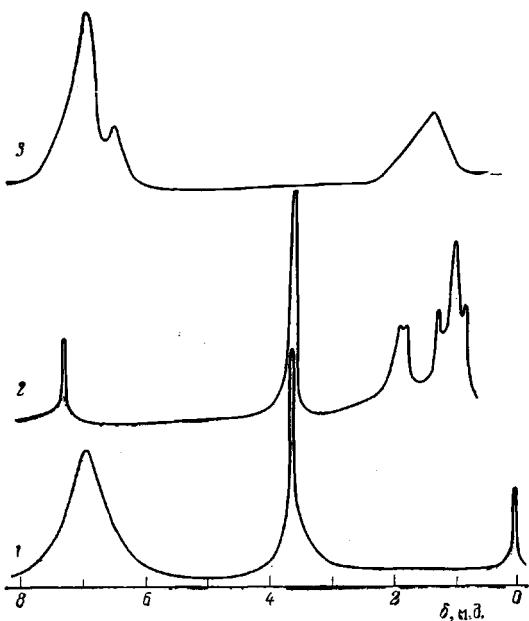


Рис. 1. ЯМР-спектры сополимеров ДХБ : ЭАДК = 1 : 1, 20 час. (1), ДХБ : ММА = 1 : 3, 4 часа (2) и ДХБ : стирол = 1 : 0,5, 4 часа (3), полученных при 20°

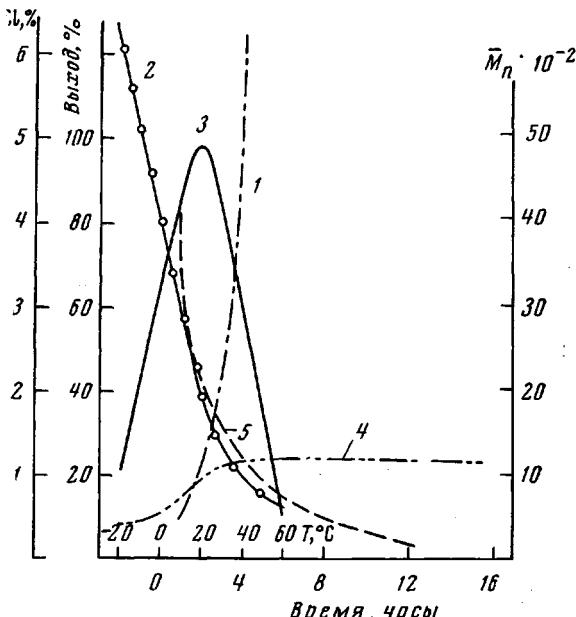


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера (1, 4), содержания в нем хлора (2, 5) и молекулярного веса (3) от температуры (1—3) и продолжительности реакций равномольных количеств ДХБ и ДФА. Продолжительность реакции 4 часа (1—3), температура 20° (4, 5)

содержания Cl в продукте. Как видно из рис. 2, содержание Cl продолжает уменьшаться даже тогда, когда накопление полимера уже практически закончилось. Это объясняется замещением концевых атомов Cl на Li.

С повышением температуры от -20 до 60° при одном и том же времени реакции (4 часа) выход сополимера увеличивается, а значение молекуляр-

Участие ДФА и ЭАДК в построении полимерной молекулы не нарушает цепи сопряжения, что подтверждается электронными спектрами, в которых наблюдается характерный для полимеров с системой сопряжения батохромный спад.

Наличие развитой системы сопряжения в полученных сополимерах подтверждается также спектрами люминесценции. Для образцов, полученных при различных соотношениях компонентов, характерен одинаковый вид кривых с максимумом в области 490—500 мкм (в растворе в CHCl₃) и уменьшением интенсивности люминесценции по мере увеличения молекулярного веса.

Отбор проб в ходе реакции при эквимольных соотношениях ДХБ и ацетиленовых мономеров показал, что сополимеры образуются уже на самых ранних стадиях процесса, причем состав сополимеров не изменяется во времени после 2 час. реакции, что, в частности, подтверждает постоянство отношений оптических плотностей полос эфирных групп при 1440 см⁻¹ и бензольных ядер при 1490 см⁻¹ для сополимеров ЭАДК и полос при 755 см⁻¹ (монозамещенные бензольные кольца) и 825 см⁻¹ (пара-замещенные кольца) для сополимеров ДФА.

Как и следовало ожидать, наблюдается характерное для поликонденсационного процесса нарастание молекулярного веса во времени и понижение содержания Cl продолжает уменьшаться даже тогда, когда накопление полимера уже практически закончилось. Это объясняется замещением концевых атомов Cl на Li.

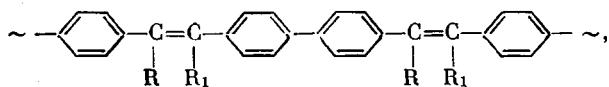
чного веса проходит через максимум. Понижение молекулярного веса при повышенных температурах можно объяснить слишком быстрым замещением Cl на Li на концах растущих цепей, что препятствует их дальнейшему росту (поликонденсация возможна только при взаимодействии литийсодержащей молекулы с хлорсодержащей), а также побочными реакциями литированного конца растущей макромолекулы с растворителем или примесями.

Состав сополимера ДФА не зависит от температуры реакции, о чём свидетельствует постоянство соотношения оптических плотностей $D_{755} / D_{825} = 2$. Однако для ЭАДК повышение температуры реакции приводит к некоторому увеличению содержания его звеньев в сополимере, на что указывает возрастание интенсивности полосы 1740 см^{-1} по сравнению с максимумом 1480 см^{-1} .

Было проведено фракционирование полиенариленов на основе ДФА + + ДХБ (1 : 1) и ДФА + ЭАДК (2 : 1). Полученные фракции для каждого сополимера значительно различаются по молекулярному весу (от 520 до 24 000 для сополимеров с ДФА и от 600 до 20 000 для сополимеров с ЭАДК), однако аналогичны по ИК- и УФ-спектрам, элементарному составу и соотношению мономерных звеньев. Следовательно, продукты не содержат примесей гомополимеров (полиенов и полифенилена), а результаты фракционирования доказывают образование сополимеров.

Все фракции дают максимум люминесценции в области 490–520 мкм для сополимера ДФА и в области 490–540 мкм для сополимера ЭАДК. С увеличением молекулярного веса максимум смещается в сторону более длинных волн и уменьшается его интенсивность. Следовательно, с ростом молекулярного веса увеличивается средняя длина участков сопряжения [14, 15].

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что использованные нами ацетиленовые мономеры в присутствии Li и ДХБ образуют, по крайней мере, при невысоких степенях превращения сополимеры преимущественно следующего строения:



что соответствует $k = 2, m = 1$ в уравнении (13).

Образование сополимеров регулярной структуры может быть объяснено протеканием реакции в адсорбционном слое на поверхности лития, что обеспечивает координацию реагирующих молекул и определенную последовательность реакций присоединения и конденсации.

Описанная выше реакция Li с дигалогенароматическими и ацетиленовыми соединениями является новым методом синтеза полиенариленов, значительно расширяя возможности получения полимеров с системой сопряжения в макроцепи.

Полученные в данной работе полиенарилены образуют пленки из различных растворителей и обладают свойствами высокоомных полупроводников. Их электропроводность при 20° составляет $10^{-14} - 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а энергия активации проводимости равна $0,5 - 1,8 \text{ эв}$. Сополимеры дают одиночный сигнал ЭПР, соответствующий $10^{17} - 10^{18} \text{ спин/г}$, $\Delta H = 6,5 - 7,6$ (в вакууме) и $7,5 - 8,6 \text{ э}$ (на воздухе). Все полученные сополимеры аморфны: на их рентгенограммах проявляется одно диффузное гало при $d/n = 4,4 \text{ \AA}$ и иногда второе диффузное гало в области $1,97 \text{ \AA}$.

Поликонденсация *n*-дихлорбензола в присутствии винильных мономеров. В качестве винильных мономеров использовали стирол и метилметакрилат (ММА).

Предварительно было установлено, что указанные мономеры вступают в гомополимеризацию в присутствии каталитических количеств Li, а также системы Li – ДХБ.

При мольных соотношениях мономер : ДХБ от 3 до 0,25 в ИК-спектрах полученных продуктов обнаруживаются полосы, характерные как для полифенилена, так и для полимеров винильных мономеров: полосы сложно-эфирных групп ($1140, 1186, 1235, 1725, 2950 \text{ см}^{-1}$ для ММА), фенильных групп ($695, 755 \text{ см}^{-1}$ для стирола) и групп $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ($1445, 2870, 2930 \text{ см}^{-1}$ в обоих типах сополимеров).

В ЯМР-спектрах присутствуют широкий сигнал ароматических протонов с максимумом 7,2 м.д., характерный для полифенилена, и, кроме того, сигналы групп $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ в области 0,8–2,3 м.д. (для сополимеров стирола), сигналы метоксильных (3,6 м.д.), метиленовых (1,8 м.д.) и метильных (0,8–1 м.д.) групп (для продуктов на основе ММА (рис. 1)).

Полученные продукты отличаются по растворимости от соответствующих гомополимеров. Так, если полифенилен нерастворим в CCl_4 , то сополимеры в нем хорошо растворяются. Кроме того, фракционирование продукта, полученного при эквимольном соотношении ДХБ : стирол, показало отсутствие гомополимеров (по ИК-спектрам и элементному составу фракции практически не отличаются друг от друга).

Приведенные данные свидетельствуют об образовании сополимеров ароматического и винильного компонентов.

Частота неплоских колебаний *пара*-замещенного бензола в полученных продуктах имеет такое же значение, как и в полифенилене (820 см^{-1}), что подтверждает наличие полифениленовых участков в синтезированных продуктах.

Рис. 3. Электронные спектры сополимеров ДХБ со стиролом, полученных при 20° за 4 часа. Мольное соотношение ДХБ : стирол = 1 : 0,05 (1), 1 : 0,5 (2), 1 : 1 (3), 1 : 3 (4); 5 — полистирол

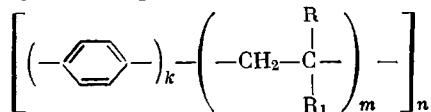
В продуктах, полученных в присутствии стирола, проявляется полоса 543 см^{-1} , интенсивность которой понижается с уменьшением содержания стирола в исходной смеси. Как известно [16], сильное поглощение фенильной группы при 543 см^{-1} , связанное с колебаниями решетки, наблюдается лишь при условии наличия полистирольных блоков, содержащих не менее трех мономерных звеньев, связанных друг с другом.

Кроме того, в ЯМР-спектрах сополимеров ММА сигналы в области 1 м.д. принадлежат метильным группам триад звеньев этого мономера.

В электронных спектрах сополимеров стирола или ММА наблюдается максимум поглощения ароматических групп в области 250 мкм , а длинноволновое плечо свидетельствует о наличии участков полисопряжения, т. е. полифениленовых блоков (рис. 3).

Полученные сополимеры дают характерный для полимеров с системой сопряжения сигнал ЭПР, соответствующий $10^{14}\text{--}10^{17} \text{ спин/г}$ при ширине сигнала 6,5–8 э, что возможно лишь при наличии полифениленовых блоков (табл. 2).

Таким образом, результаты ИК-, ЯМР-, УФ- и ЭПР-спектроскопии убедительно свидетельствуют об образовании блок-сополимеров типа



и, следовательно, в системе Li — ДХБ — ММА (стирол) выполняются условия, когда $v_p^n > v_n^k > 0$ и $v_p^k > v_n > 0$.

Блок-сополимеры окрашены в светло-желтый или желтый цвета, являются рентгеноаморфными и имеют электропроводность порядка $10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Их молекулярный вес лежит в пределах от 5000 до 15 000. Низкое значение молекулярного веса, по-видимому,

Таблица 2
Характеристика продуктов, полученных в системе Li — ДХБ — винильный мономер; 20°, 4 часа

Винильный мономер	Мольное соотношение ДХБ : мономер	Выход продукта, %		Содержание звеньев винильного мономера, мол. %	Сигнал ЭПР				
		от вычищленного для полифенилена	от исходных компонентов		на воздухе		в вакууме		
					N, спин/г	ΔH, э	N, спин/г	ΔH, э	
Стирол	20	68	34	10 *	$8,0 \cdot 10^{17}$	6,05	$4,8 \cdot 10^{17}$	6,71	
	4	100	44	38 *	$1,2 \cdot 10^{18}$	6,82	$7,6 \cdot 10^{17}$	6,60	
	2	117	45	43 **	$3,6 \cdot 10^{17}$	7,04	$2,7 \cdot 10^{17}$	6,82	
	1	276	81	59 *; 58 **	$6,2 \cdot 10^{17}$	7,59	$3,3 \cdot 10^{17}$	7,70	
	0,33	490	77	69 **	$8,7 \cdot 10^{16}$	7,15	$7,5 \cdot 10^{16}$	6,60	
ММА	10	14	32	29 *; 25 ***	$6,2 \cdot 10^{17}$	7,15	$6,9 \cdot 10^{17}$	7,48	
	1	72,5	22						
	0,33	127	22	80 ***; 70 *	$\sim 10^{14}$	8,00	$\sim 10^{14}$	8,00	

* Определено методом ИК-спектроскопии (в качестве аналитических использованы полосы 2930 и 1730 см^{-1} для полистирола и поли-ММА соответственно). ** Определено, исходя из содержания *n*-фениленовых групп, найденного по интенсивности максимума при 260 мкм в электронных спектрах (эталон — полифенилен; полистирол в области 260 мкм практически не поглощает). *** Определено методом ЯМР-спектроскопии.

димому, связано с высокими концентрациями катализатора полимеризации и затуханием активности растущего конца на полифениленовых блоках, а также, возможно, с наличием обрывающих цепь примесей в реакционной смеси.

Предложенный путь введения полиариленовых участков в макромолекулы винильных мономеров прост в осуществлении и позволяет решить актуальную задачу совмещения полимеров с системой сопряженных связей с полимерами винильных мономеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Использовали ДФА (толан) марки ч.д.а., т. пл. 61°. ЭАДК, х.ч., перед использованием перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с т. кип. 95°/19 мм . Степень чистоты мономера, определенная газожидкостной хроматографией, составляла 99%.

Стирол (ч.д.а.) перегоняли в вакууме, т. кип. 43—45°/5 мм ; n_d^{17} 1,6264; степень чистоты — 99,7%.

ММА (ч.д.а.) перегоняли в вакууме, т. кип. 54°/12 мм , n_d^{20} 1,4130; степень чистоты — 99,9%.

ДХБ (ч.д.а.) — т. пл. 53°.

Тетрагидрофуран (х. ч.) очищали кипячением с KOH в течение 6 час., затем перегоняли над KOH, повторно кипятили и перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 64°/730 мм , n_d^{21} 1,4074.

Синтез полифенилена. 7,3 г (0,05 моля) ДХБ растворяли в 35 мл тетрагидрофурана, термостатировали и при перемешивании в токе азота добавляли 0,69 г (0,1 моля) металлического лития в виде стружки. Реакцию проводили в течение 4 час. при $20 \pm 0,5^\circ$. Полученную массу осаждали в метанол, затем дважды пересаждали из диметилформамида в подкисленную HCl водно-метанольную смесь, тщательно промывали на фильтре дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- , а затем спиртом и сушили в вакууме над P_2O_5 при комнатной температуре до постоянного веса.

Получение полиенариленов и блок-сополимеров. Реакцию проводили так же, как синтез полифенилена, но с добавлением ДФА или ЭАДК, стирола или ММА перед введением лития. Сополимер ДФА очищали переосаждением из диметилформамида в подкисленную HCl водно-метанольную смесь и затем в метанол, а сополимер ЭАДК — из смеси метанола с диметилформамидом (1:1) в эфир, насыщенный HCl и затем в подкисленную воду. Сополимер со стиролом и ММА переосаждали из диметилформамида в подкисленную HCl водно-метанольную смесь и метанол.

Методы исследования. Фракционирование сополимеров проводили при 20° методом дробного растворения по методике [17]. Полимеры наносили на металлическую насадку из никромовой проволоки. Использовали бензол или диоксан в качестве растворителя, метанол, серный эфир или петролейный эфир — в качестве осадителя.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20.

Электронные спектры получали на спектрофотометре СФ-4А. Растворителями служили абсолютные хлороформ или диоксан; концентрация $c = 1-4 \text{ г/л}$.

Спектры люминесценции в растворе (CHCl_3 , $c = 0,4 \text{ г/л}$) снимали на приборе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 в интервале 400—700 мкм .

Рентгеноструктурные исследования проводили на установке УРС-55А.

Спектры ЯМР снимали на приборе INM-3Н-60 в 10—15%-ных растворах в CCl_4 при 20°. В качестве внутреннего стандарта применяли гексаметилдисилоксан.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре типа THN-252 при 20° в вакууме 10^{-4} мм и на воздухе с чувствительностью не ниже $5 \cdot 10^{10} \text{ спин/г}$.

Электропроводность полимеров измеряли методом постоянного тока с помощью усилителя У1-2 в вакууме 10^{-3} мм в интервале температур 20—150°, запрессовывая порошок полимера между электродами в кварцевом капилляре диаметром 2 мм под давлением $\sim 100 \text{ кГ/см}^2$.

Молекулярный вес определяли методом «обратной эбулиоскопии» [17] в хлороформе или бензоле.

Выводы

1. Рассмотрены основные условия, при которых может быть осуществлено совмещение процессов поликонденсации и полимеризации с образованием сополимеров конденсирующегося и полимеризующегося компонентов и возможности, которые открывает использование этого метода для синтеза различных типов сополимеров.

2. Осуществлено совмещение процессов полимеризации и поликонденсации в системе литий — *n*-дихлорбензол — ацетиленовый или винильный мономер в среде тетрагидрофурана; при использовании дифенилацетилена и диметилового эфира ацетиленди карбоновой кислоты получены сополимеры с системой сопряженных связей (полиенарилены), в которых в основном наблюдается чередование двух *n*-фениленовых групп и одного звена ацетиленового мономера.

3. При использовании винильных мономеров образуются блок-сополимеры, содержащие полифениленовые участки.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 176, 119, 1967.
2. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, Э. И. Бродская, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1968, № 12, 99.
3. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, Высокомолек. соед., 7, 2173, 1965.
4. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, Т. Г. Чистякова, Сб. Химия ацетилена, изд-во «Наука», 1968, стр. 346.
5. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Семенова, В. Н. Салауров, М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, 177, 846, 1967.
6. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 713.
7. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1152.
8. А. Д. Петров, Е. Б. Соколова, Гао Чин-лаи, Успехи химии, 27, 1471, 1958.
9. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, вып. 1, стр. 89.
10. К. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 37, 363, 1959.
11. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.

12. R. C. Doss, P. W. Solomon, J. Organ. Chem., 29, 1567, 1964.
13. S. Sandroni, F. Geiss, Analyt. Chem., 220, 321, 1966.
14. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 69, 1967.
15. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 528, 1968.
16. K. Yamagawa, Makromolek. Chem., 79, 232, 1964.
17. А. И. Шатеншнейдер, Ю. П. Вырский и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.

FORMATION OF COPOLYMERS WITH PHENYLENE GROUPS
IN THE SYSTEM LITHIUM-*p*-DICHLOROBENZENE-VINYL OR
ACETYLENE MONOMER

Yu. G. Kryazhev, T. G. Ermakova

Summary

The possibility of combining the polymerization and polycondensation processes in the system lithium-*p*-dichlorobenzene-vinyl or acetylene monomer has been investigated. In the presence of compounds of the acetylene series, polyene-arylenes with alternating diphenylene and vinyl units are formed. With vinyl monomers block copolymers containing polyphenylene sections are formed.