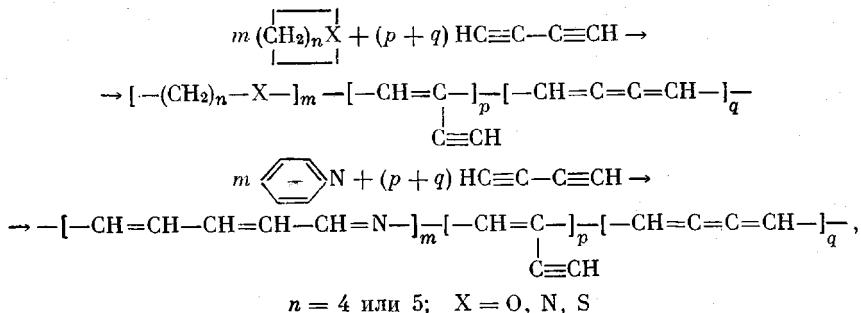


**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНА  
С ГЕТЕРОЦИКЛАМИ**

***И. А. Чекулаева, И. Б. Быстрова, В. А. Пономаренко***

В процессе изучения реакций диацетилена [1] была выявлена новая способность диацетилена взаимодействовать с азот-, кислород- и серосодержащими гетероциклями (*N*-метилпирролидином, *N*-метилпиперидином, тиофаном, тетрагидрофураном, тетрагидропираном, пиридином и др.) с образованием гетероцепочных сополимеров. Сополимеризация протекает с раскрытием гетероцикла.



Возможность полимеризации пиридина с раскрытием цикла была показана в [2, 3] при нагревании в комплексе с хлористым цинком. Описана также полимеризация пиридина в комплексе с триметилбором [4]. Литературные данные по полимеризации тиофана, тетрагидропирана, *N*-метилпирролидина и *N*-метилпиперидина с размыканием цикла отсутствуют. Полимеризация тетрагидрофурана протекает под влиянием различных катионных катализаторов [5]. В отношении диацетилена известно, что он легко самопроизвольно полимеризуется при температуре, близкой к температуре кипения [6].

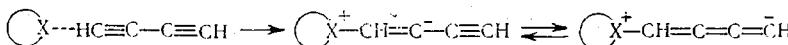
Выход сополимера диацетилена и гетероцикла зависит от размера кольца и природы гетероатома. За 30 суток при  $20^\circ$  выход сополимера (%) составил для тетрагидрофурана 18,0 (5 суток), тиофана — 20,5, *N*-метилпирролидина — 25,0, тетрагидропирана — 9,0, *N*-метилпиперидина — 25,0, пиридина — 24,7 (3 суток). Так как реакция роста цепи при полимеризации гетероциклов обратима, выход сополимера во времени стремится к пределам, зависящим также от температуры и концентрации мономеров. Более подробно изучено влияние соотношения мономеров, температуры и продолжительности реакции на скорость сополимеризации диацетилена и пиридина. Выход сополимера растет со временем, с повышением температуры и приближением соотношения мономеров к эквимольному.

Структуру полимеров подтверждают данные ИК-спектров: интенсивная широкая полоса поглощения в области  $1600 - 1700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям в линейной сопряженной цепи; полосы поглощения в области  $2100$  и  $3300 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний групп  $\text{C} \equiv \text{C}$  и  $\text{C} \equiv \text{CH}$  соответственно. В ИК-спектре сополимера тиофана и диацетилена, кроме того, отсутствуют частота поглощения в области  $1260 - 1225 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует атом серы в пятичленном кольце [7], и частота поглощения  $568 - 565 \text{ см}^{-1}$ , характеристичная для соединений ряда тиофана [8]. В ИК-спектрах сополимеров диацетилена с тетрагидрофураном и тетрагидропираном наблюдаются также интенсивная полоса в области  $1730 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям группы  $\text{C}=\text{O}$ , и полосы поглощения в области  $1075$  и  $3400 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным ко-

лебаниям связи С—О—С и группы ОН соответственно. В ИК-спектрах сополимеров диацетилена с пиридином, N-метилпирролидином и N-метилпиридином имеется полоса поглощения в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний групп NH; в спектре сополимера пиридина и диацетилена отсутствует поглощение при  $775-750 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее деформационным колебаниям связей CH пиридинового цикла [2].

Сополимеры диацетилена с предельными циклами — это порошки светло- или темно-коричневого цвета. Сополимеры диацетилена и пиридина представляют собой черные порошки с металлическим блеском. Сополимеры нерастворимы в органических растворителях и минеральных кислотах, дают сигналы в спектре ЭПР, термостойкость их лежит в пределах  $200-400^\circ$ .

На основании некоторых наблюдений, сделанных в ходе работы, и литературных данных мы полагаем, что гетероциклы и диацетилен сополимеризуются по специфичному ионному механизму. Мономеры образуют донорно-акцепторный комплекс, в котором роль комплексообразователя (диацетилен), видимо, сводится к поляризации по связи гетероатом—углерод в цикле, что облегчает ее расщепление. Благодаря комплексообразованию изменяется свободная энергия полимеризации, а также создаются благоприятные кинетические условия, понижается энергия активации реакции раскрытия цикла при нуклеофильной атаке. В связи с тем, что с диацетиленом реакция раскрытия ненапряженных или малонапряженных гетероциклов протекает в очень мягких условиях (при комнатной температуре), можно предположить, что существенная роль в понижении энергии активации реакции раскрытия цикла принадлежит сопряженной структуре комплексообразователя. Под влиянием комплексообразования с электронодонорным мономером происходит также поляризация кратной связи молекулы диацетиленена, ее раскрытие и образование прочной связи с гетероатомом цикла. В результате образуется, по-видимому, биполярный ион



Рост цепи может идти на двух различных по природе активных центрах. Скорость роста цепи и состав сополимера определяются относительной активностью мономеров при взаимодействии с активными центрами.

Было показано, что диацетилен способен взаимодействовать с образованием полимерных продуктов также с такими непредельными пятичленными гетероциклами, как фуран, тиофен и N-метилпиррол. Реакция в этом случае идет медленнее, чем с предельными гетероциклами и пиридином, и установление структуры полимеров по данным ИК-спектров затруднено.

### Экспериментальная часть

Через чистый и высушенный (количество влаги 0,003–0,09%) гетероцикл при комнатной температуре медленно пропускают свежеприготовленный диацетилен [6] в токе сухого и очищенного от кислорода азота. Подъем температуры составляет  $20-50^\circ$ . Не вступивший в реакцию диацетилен собирают в ловушке, содержащей нитрит натрия и охлаждаемой до  $-40^\circ$ . Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в атмосфере азота в течение необходимого времени. Исходные мономеры отгоняют в вакууме и полимер высушивают до постоянного веса. ИК-спектры полимеров получены на спектрофотометре UR-10 в таблетке с КВг. Состав сополимеров рассчитывали на основании данных элементного анализа [9].

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Чекулаева, В. А. Пономаренко, И. Б. Быстрова, Г. В. Талыпина, Высокомолек. соед., A12, 1180, 1970.
2. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 6, 1676, 1964.

3. И. Б. Робинович, А. Н. Молчанов, Л. И. Павлинов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 835, 1971.
4. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, М. И. Биценко, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., А13, 1618, 1971.
5. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Сб. Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 222.
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетилена, «Наука», 1971.
7. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, ИК-спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, «Химия», 1967.
8. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, Гетероциклические соединения реактивных топлив, Гостоптехиздат, 1962.
9. И. А. Чекулаева, И. Б. Быстрова, В. А. Пономаренко, Авт. свид. 246838, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 21; Авт. свид. 248218, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 23; Авт. свид. 280842, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.

УДК 541.64:536.4:537.311

## О ВЛИЯНИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Р. П. Брагинский, А. А. Поляков, Э. Э. Финкель*

Ранее было установлено, что зависимость электропроводности облученного полиэтилена от длительности его выдержки при высокой температуре имеет максимум [1]. С целью установления связи этого явления с термоокислением полимера в данной работе исследовали электропроводность полиэтилена высокой плотности марки П-4020Э (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности марки П-2015К (ПЭНП) и полиэтилена низкой плотности, стабилизированного 0,05 вес.% ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамина, марки П-2015КУ (ПЭНПС) в вакууме (остаточное давление газов  $10^{-4}$  torr), воздухе и гелии при температуре до 250°.

Образцы в виде кольцевых дисков и прямоугольных пластин толщиной 0,5 и 2,0 мм прессовали из гранул по методикам, приведенным в технических условиях на полиэтилен.

Конструкции измерительных ячеек приведены на рис. 1. В ячейке I определяли электропроводность образцов в вакууме, гелии и воздухе при различных давлениях; ячейку II использовали только при проведении экспериментов в воздухе при атмосферном давлении. Измерение электропроводности образцов производили по двухэлектродной схеме с использованием мостов постоянного тока Р-4052, Р-4053 и электрометра ЭД-05М с батареями 100 АМЦГ-У-190Ч в качестве источников постоянного напряжения. Эксперименты проводили при падении напряжения на образцах 130 в.

ИК-спектры образцов определяли на спектрографе UR-10.

Из рис. 2 видно, что сразу после напуска воздуха в ячейку электрическое сопротивление  $R(\tau)$  образцов ПЭНП начинает быстро уменьшаться, достигает минимума и затем монотонно растет. Для ПЭНПС характерно постоянство  $R(\tau)$  образцов после напуска воздуха в течение некоторого периода времени. По окончании этого периода зависимости  $R(\tau)$  образцов ПЭНП и ПЭНПС оказываются аналогичными. Вскоре после начала снижения  $R(\tau)$  исчезает зависимость электропроводности образцов от их толщины.

Прекращение нагрева (охлаждение образцов до комнатной температуры) и его возобновление (кривая 5, рис. 2), а также изменение момента подключения источника напряжения к образцу не влияет на характер исследуемой зависимости.

Проведение экспериментов при различных давлениях воздуха и постоянной температуре показало, что с уменьшением давления воздуха экстремум на временной зависимости электропроводности проявляется слабее, но время его наступления в случае нестабилизированных образцов остается неизменным. Для ПЭВП характерны большие, чем для ПЭНП, скорости снижения и последующего роста  $R(\tau)$  в воздухе, но минимальные значения