

14. С. П. Папков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972.
 15. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, Б. И. Лирова, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A15, 1770, 1973.
 16. R. K. Tubbs, J. Polymer Sci., 4, A-1, 623, 1966.
 17. С. С. Мнацаканов, А. Я. Сорокин, Л. Л. Еженкова, В. М. Копылов, М. З. Розенберг, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 850, 1972.
-

УДК 541.64:547.584

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНО-СВЯЗАННОГО ФТАЛОНИТРИЛА

Б. А. Жубанов, В. А. Сечковская, Т. Я. Смирнова

Известно, что при нагревании стехиометрических комплексов нитрилов с галогенидами металлов [1–3] образуются линейные полимеры с системой сопряженных связей.

Фталонитрил образует комплексные соединения с различными солями металлов, которые находят применение в производстве красителей; известно, что полимерные фталоцианины образуются в результате реакции поликоординации тетрацианбензола и его смесей с фталонитрилом при взаимодействии с порошкообразной медью и Cu_2Cl_2 [4, 5].

Нами была предпринята попытка полимеризации комплексно-связанного фталонитрила с целью получения полимера линейного строения.

Экспериментальная часть

Фталонитрил перекристаллизовывали дважды из смеси метилового спирта и воды, т. пл. 139,5–140°.

Четыреххлористый титан перегоняли над P_2O_5 и порошком меди в токе аргона, т. кип. 132°/690 тор.

Бензол сушили и перегоняли над металлическим натрием.

Комплекс фталонитрила с $TiCl_4$ получали смешиванием стехиометрических количеств динитрила, растворенного в безводном бензоле, и $TiCl_4$. Комплекс желтого цвета выпадал немедленно в осадок, раствор оставляли на сутки, после чего осадок отфильтровывали, тщательно промывали бензолом и сушили в вакууме. Все операции проводили в сухом боксе. Получали комплекс состава $2C_8H_4N_2 \cdot TiCl_4$ с т. разлож. 152–155°, растворим в ацетонитриле, нитробензоле, ДМФА.

Найдено, %: C 31,7; Ti 10,4. Вычислено, %: C 31,86; Ti 10,74.

Полимеризацию комплексно-связанного фталонитрила проводили в запаянных ампулах, откаченных до остаточного давления 10⁻² тор, в автоклаве в интервале температур 190–250°. В качестве промотора использовали хлористый аллил (5 вес. %). Полученный полимер переосаждали из серной кислоты водой. При этом, как показали контрольные опыты, соединения титана остаются в растворе. Осадок, содержащий продукты полимеризации, отмывали от серной кислоты аммиаком, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили до постоянного веса.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Образцы готовили в таблетках КBr и в вазелиновом масле.

Результаты и их обсуждение

Исследование продуктов полимеризации и их структуры. Полученные полифталонитрилы представляют собой темно-синие порошки, растворимые в конц. H_2SO_4 и разлагающиеся при 300°.

Для исследования структуры образующихся при полимеризации фталонитрила продуктов была проведена дробная возгонка при 50–100° (фракция 1), 200–250° (фракция 2) и 400–450° (фракция 3) при давле-

**Элементный состав и свойства продуктов, образующихся
при полимеризации фталонитрила**

| Фрак- ция, № | Найдено, % | | | | Внешняя характеристика | $T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$ | Растворитель |
|--------------------|------------|------|-------|------|---|-----------------------------------|-------------------------|
| | C | H | N | Ti | | | |
| 1 | 72,0 | 3,19 | 17,53 | — | Кристаллы белого цвета | 141 | Бензол, спирт, ДМФА |
| 2 | 64,18 | 4,57 | 11,53 | — | Кристаллы желтоватого цвета | 255 | ДМСО |
| 3 | 61,56 | 2,96 | 14,98 | 8,65 | Порошок синего цвета с металлическим блеском | — | H_2SO_4 |

нии 10^{-2} тор. Элементный состав и свойства продуктов, образующих в процессе полимеризации фталонитрила, приведены в таблице.

В ИК-спектре фракции 1 (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям замещенных бензольных ядер ($720, 780 \text{ см}^{-1}$), и полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в области 2240 см^{-1} . Спектр этого соединения идентичен спектру чистого фталонитрила.

В спектре фракции 2 присутствуют полосы поглощения при 1380 – 1370 и 1590 см^{-1} , соответствующие колебаниям триазинового кольца, а также полосы, ответственные за кислотные группы.

Для установления структуры полученного соединения (фракция 2) было проведено прямое титрование его раствором КОН в спирте, а также определен его молекулярный вес криоскопически в растворе ДМСО. Найдено 450 (криоскопический), 427 (прямое титрование), вычислено 441. Основываясь на этих данных, а также данных микроанализа, нами была установлена структура выделенного соединения

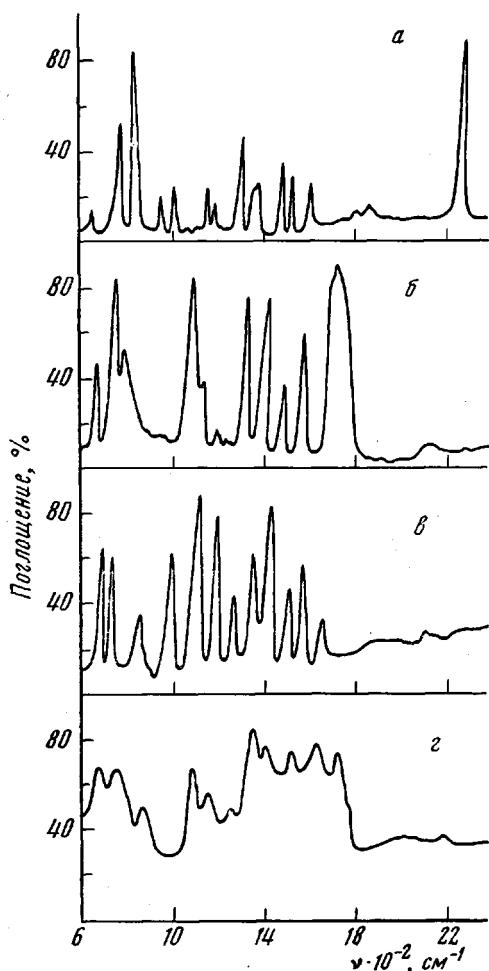
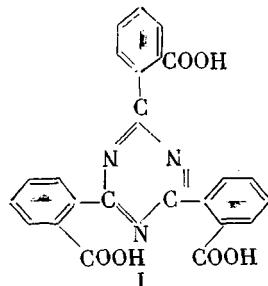


Рис. 1. ИК-спектры фракций 1 (a); 2 (б), 3 (в) и полимера (г)

Вероятно, в процессе полимеризации образуется три-(2-цианофенил)триазин, в процессе растворения образца в серной кислоте происходит омыление пиритильных групп до кислотных.



Из-за присутствия в системе галогенида металла возможна наряду с образованием полимера циклизация фталонитрила с образованием фталоцианина [6].

ИК-спектр и элементный анализ фракции 3 свидетельствуют о том, что при полимеризации фталонитрила образуется незначительное количество фталоцианина. Берлин и сотр. [5] использовали сублимацию как метод отделения полимерного фталоцианина от сопутствующего ему мономера, так как фталоцианин легко сублимируется. Длительное нагревание при $450^\circ/10^{-2}$ тор привело к выделению незначительного количества фталоцианина.

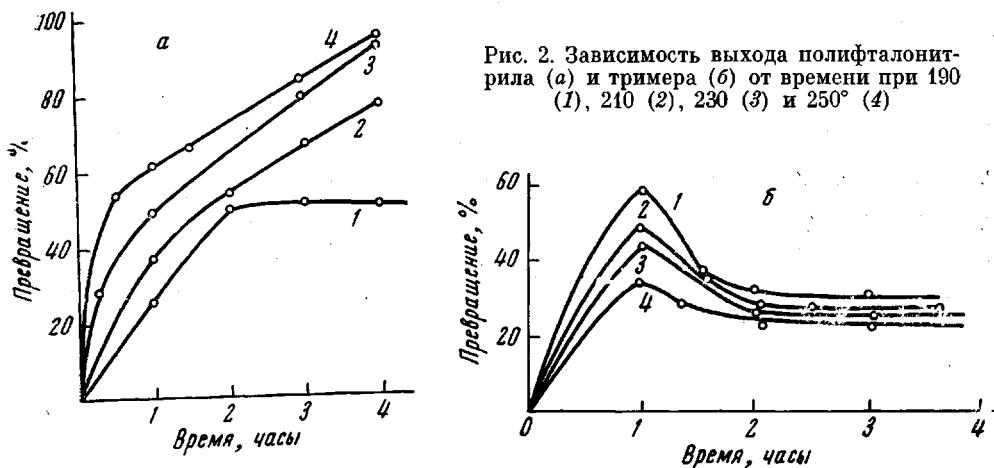
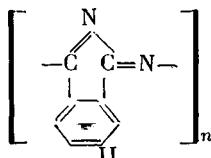


Рис. 2. Зависимость выхода полифталонитрила (a) и тримера (б) от времени при 190 (1), 210 (2), 230 (3) и 250° (4)

Мы предполагали получить полимер с системой сопряженных связей $-C=N$ и свободными нитрильными группами, однако в ИК-спектрах образцов полимеров, оставшихся после возгонки, отсутствует полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям сопряженных связей $-C=N$ в линейной цепи, и полоса, соответствующая колебаниям свободной нитрильной группы.

В наших условиях вследствие близкого расположения нитрильных групп возможно образование полинитрила линейного строения, содержащего циклы, как и в случае полимеризации динитрила янтарной кислоты [7].



Характеристическая вязкость образцов полимера в растворе серной кислоты составляла $0,1-0,33$ дл/г. Основываясь на данных элементного анализа, приведенной вязкости и ИК-спектров, можно считать вероятным образование при полимеризации комплексно-связанного фталонитрила полимеров структуры II.

Кинетика полимеризации. Для выяснения механизма полимеризации фталонитрила была изучена кинетика его полимеризации в комплексе с четыреххлористым титаном в присутствии хлористого аллила в интервале температур $190-250^\circ$. Во всех случаях наряду с образованием полимера наблюдается образование тримера. Из рис. 2 видно, что скорость полимеризации возрастает с повышением температуры. Выход полимера во времени растет, выход же тримера проходит через максимум. Это свидетельствует о том, что тример является промежуточным продуктом и

расходуется в ходе реакции в полном согласии с данными работы [2]. Количество тримера при одном и том же времени полимеризации (1 час) уменьшается с повышением температуры. Наибольший выход тримера наблюдается при нагревании комплекса в течение 1 часа при 190°.

На основании кинетических данных была рассчитана энергия активации полимеризации фталонитрила $E=15,35$ ккал/моль.

Синтезированные полифталонитрилы устойчивы в вакууме при 450° и заметно деструктируют на воздухе при 300°. На воздухе идет термоокислительная деструкция, начинающаяся при 250° и завершающаяся распадом образца при 500°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
9 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
2. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 147.
3. В. П. Зубов, Е. Т. Захаренко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 186.
4. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324, 1960.
5. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашин, Е. М. Франкевич, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
6. A. S. Stevenson, M. S. Whelan, Англ. пат. 783157, 1957; Chem. Zbl., 24, 8487, 1961.
7. D. Wörle, G. Manechke, Makromolek. Chem., 138, 283, 1970.

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА

Е. Л. Татевосян, В. А. Бабич, Н. Н. Каравасева,
М. М. Тарноруцкий

Полиоксиэтилен (ПОЭ) с молекулярным весом $(3-7) \cdot 10^6$ является эффективным флокулянтом и характеризуется способностью снижать трение при движении жидкости. Термоокислительная деструкция ПОЭ изучалась Гоглевым [1]. По изменению кинетики поглощения кислорода ПОЭ с M до $4 \cdot 10^4$ в интервале температур 70–100° определена эффективная энергия активации деструкции, равная 33 ккал/моль. Макгреем [2] изучалась стабильность водных растворов.

Нами изучена деструкция ПОЭ с $M=(2-7) \cdot 10^6$ в порошке, водных и органических растворах. Проверена возможность стабилизации водных растворов ПОЭ.

Экспериментальная часть

ПОЭ получали полимеризацией окси этилена в присутствии каталитического комплекса триизобутилалюминийдиметилглиоксим (ТД) и производных щелочноzemельных металлов (ПЩМ) [3]. Растворы ПОЭ готовили практически без перемешивания (2 раза в сутки производили легкое встряхивание). Время растворения в воде – 2 суток при 35°, в бензоле – 3–5 суток при 60°. Молекулярный вес в водных растворах определяли согласно [4], в бензоле – согласно [5]; η определяли на вискозиметре Уббелоде. Дериватограммы снимали на дериватографе системы Паулик в интервале температур 20–600°; скорость подъема температуры 1, 3, 5, 9 град/мин; навеска 200 мг. Содержание гидроперекисей определяли иодометрическим методом [6].