

УДК 541.64:547 (39+539.2)

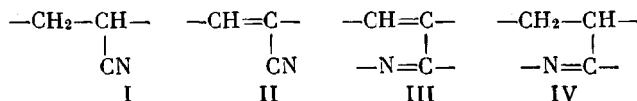
**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ  
В СИСТЕМЕ ЛИТИЙ — *n*-ДИХЛОРБЕНЗОЛ — АКРИЛОНИТРИЛ**

**Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Л. А. Татарова,  
Э. И. Бродская, Т. И. Вакулысская, В. Н. Салауров**

Исследована возможность полимеризации акрилонитрила в системе литий — *n*-дихлорбензол в среде тетрагидрофурана. В присутствии *n*-дихлорбензола и лития происходит циклизация звеньев акрилонитрила и дегидрирование поливиниловой цепи. Доказано, что по завершении полимеризации акрилонитрила наблюдается наращивание полифениленовых блоков вследствие поликонденсации *n*-дихлорбензола. Строение полученных продуктов подтверждено ИК-, электронной, ЭПР- и люминесцентной спектроскопией, а также термогравиметрическим методом.

Ранее [1] сообщалось, что в системе Li — *n*-дихлорбензол (ДХБ) — виниловый мономер (стирол, ММА) удается совместить реакции роста цепи по поликонденсационному и полимеризационному механизмам и получить сополимеры, содержащие блоки полифенилена и соответственно полистирола или ПММА. При этом поликонденсация и полимеризация протекали одновременно, и на всех стадиях процесса образовывался соответствующий блок-сополимер.

Нами исследовано поведение в аналогичных условиях другого типичного винилового мономера — АН — и обнаружено, что процесс совмещения полимеризации и поликонденсации в этом случае характеризуется следующими особенностями: 1) наблюдается четкое разделение во времени стадий полимеризации и поликонденсации; 2) полимеризация АН сопровождается циклизацией по C=N-связям и дегидрированием поливиниловой цепи, т. е. уже в ходе синтеза полимера имеют место процессы, обычно протекающие лишь при термообработке ПАН [2—4]. Образующийся полимер содержит следующие структуры:



Для исследования строения полученных полимеров были использованы методы ИК-, УФ-, ЭПР- и люминесцентной спектроскопии. Содержание структур I и II определяли по оптическим плотностям полос поглощения нитрильных групп в ИК-спектрах. Полученные результаты при известном содержании азота позволили вычислить суммарное содержание циклических структур III и IV.

Как видно из табл. 1, при эквимольном соотношении ДХБ и АН и комнатной температуре на первой стадии реакции (17 час.) происходит преимущественно полимеризация АН, а затем наблюдается быстрый рост полифениленовых участков. Последнее подтверждается резким снижением содержания в продукте звеньев АН, а также появление Cl (за счет концевых хлорфенильных групп) и полос поглощения, характерных для полифениле-

на ( $705$ ,  $765$ ,  $1500$ ,  $3030$ ,  $3060\text{ см}^{-1}$ ). Рассматриваемые продукты не являются смесью гомополимеров, так как экстракцией насыщенным водным раствором роданистого аммония из сополимеров не был выделен ПАН, а экстракцией хлороформом — полифенилен (в отсутствие АН в системе Li—ДХБ образуется разветвленный полифенилен [1], растворимый в хлороформе.)

ИК-спектры ПАН (рис. 1), выделенного на первой стадии процесса, и количественные определения на их основе показали, что полимеризация АН в системе Li—ДХБ приводит к образованию полимера, содержащего участки сопряжения. Так, паряду с полосой валентных колебаний несопряженных  $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп при  $2243\text{ см}^{-1}$  и полосами насыщенной цепи  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  в области

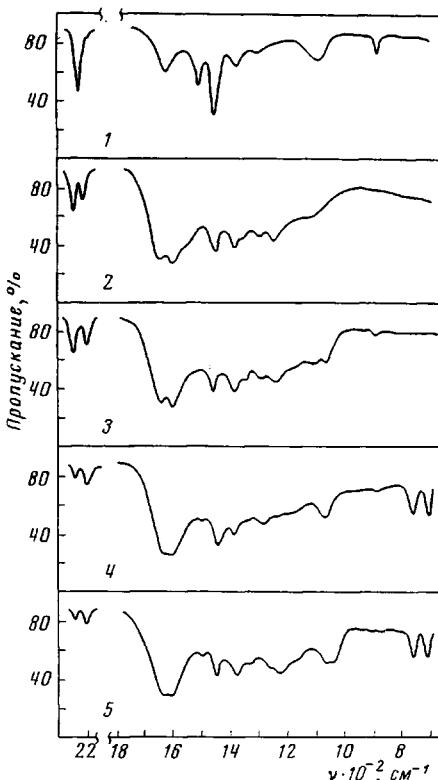


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры ПАН (1) и сополимеров с акрилонитрилом при ДХБ : АН = 1 : 1 (2–5), полученных при  $20^\circ$  и продолжительности реакции 48 (1), 3 (2), 17 (3), 19 (4) и 21 час. (5)

Рис. 2. УФ-спектры сополимеров с акрилонитрилом, полученных при различных соотношениях ДХБ:АН = 0,01 (1), 0,05 (2), 0,25 (3), 0,5 (4), 1,0 (5) (21 час,  $20^\circ$ )

$2800$ – $3000\text{ см}^{-1}$  и при  $1460\text{ см}^{-1}$ , характерными для ПАН, полученного радикальной полимеризацией, отчетливо проявляются полосы  $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп, находящихся в сопряжении с  $-\text{C}=\text{C}$ -связью ( $2205\text{ см}^{-1}$ ) [5–7], полиеновой цепи и сопряженных  $-\text{C}\equiv\text{N}$ -связей (дублет при  $1630$ ,  $1590\text{ см}^{-1}$ ). УФ-, ЭПР- и люминесцентные спектры подтверждают наличие системы сопряжения в полученном ПАН.

В УФ-спектрах (рис. 2) наблюдается характерный для полисопряженных систем спад в длинноволновую область до  $500\text{ нм}$  и максимум при  $270\text{ нм}$ , обусловленный наличием ароматических колец.

Спектры люминесценции полученных полимеров, выделенных уже на первой стадии реакции, характеризуются интенсивным максимумом в области  $450\text{ нм}$  с протяженным спадом в длинноволновую область, что свидетельствует о присутствии участков полисопряжения (рис. 3, а). С ростом содержания фениленовых звеньев снижается интегральная ин-

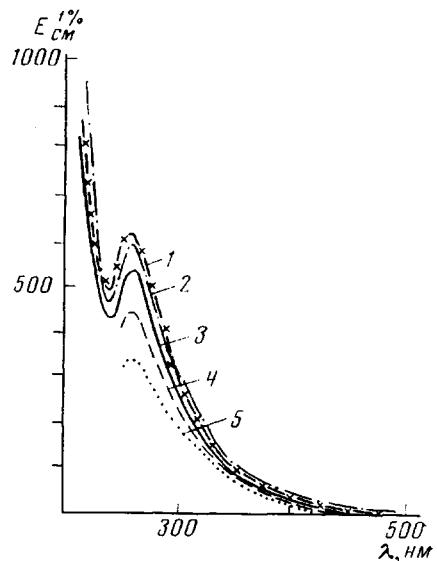


Рис. 2

Таблица 1

## Характеристика полимеров, полученных в системе ДХБ - АН - Li (ДХБ:АН=1:1; 20°)

Время реакции, часы	Выход продук- тов, %	Элементный анализ, %		Содержание звеньев АН в продукте *, мол. %	Состав сополимера, мол. %				ЭПР				
		N	Cl		I **	II ***	III+IV		в вакууме		на воздухе		
									ПМЦ·10 <sup>-17</sup> , сн/г	ΔH, э	ПМЦ·10 <sup>-17</sup> , сн/г	ΔH, э	
3	1	26,5	Нет	100	64	14	22		5,6	9,9	6,8	8,8	
5	6	23,19	»	95	—	—	—		4,5	8,8	4,5	8,8	
15	21	22,86	»	90	64	15	11		2,2	9,9	2,2	8,8	
17	42	20,98	»	84	48	17	19		2,5	8,2	2,5	8,2	
19	55	11,76	0,64	57	11	10	36		4,5	7,9	6,5	7,9	

\* По результатам элементного анализа; \*\* рассчитано по полосе валентных колебаний несопряженных CN-групп при 2245 см<sup>-1</sup>; \*\*\* рассчитано по полосе валентных колебаний сопряженных CN-групп при 2205 см<sup>-1</sup> (эталон — АН). Качественное определение звеньев АН в сополимерах проведено по методу Рашиеса [8].

Таблица 2

## Характеристика полимеров, полученных при различных соотношениях исходных компонентов (20°, продолжительность 21 час.)

Мол. соотношение АН : ДХБ	Выход продукта, %	Элементный анализ, %		Содержание звеньев АН в продукте *, мол. %	Состав сополимера **, мол. %				ЭПР				
		N	Cl		I	II	III+IV		в вакууме		на воздухе		
									ПМЦ·10 <sup>-18</sup> , сн/г	ΔH, э	ПМЦ·10 <sup>-18</sup> , сн/г	ΔH, э	
0	12	0	1,18	0	0	0	0		4,4	6,05	4,8	6,6	
0,01	16	0	0	0	0	0	0		2,7	6,05	3,0	6,6	
0,05	47	1,28	1,41	7	0	0	7		2,3	6,05	2,3	6,6	
0,25	27	4,75	1,78	25	0	0	25		1,8	7,70	2,6	7,7	
0,50	29	11,55	6,48	61	0	4	57		39	1,5	8,03	1,4	
1,00	37	11,81	1,45	57	15	12	30		43	0,5	8,50	0,9	
10,00	0,7	24,72	0	—	87	0	13		0	0,004	10,45	0,004	

\* Определено по элементному анализу; \*\* рассчитано по ИК-спектрам.

тенсивность флуоресценции при относительном росте свечения в длинноволновой области. Изменение спектров флуоресценции при увеличении времени синтеза (рис. 3, б) согласуется с изменением состава продуктов, как отмечалось выше.

Из табл. 2 видно, что ПАН, полученный на первой стадии реакции, дает сигнал ЭПР, соответствующий концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) более  $10^{17}$   $\text{сн/г}$ . Это можно объяснить лишь циклизацией или дегидрированием звеньев АН с образованием системы сопряжения. Как известно [9, 10], в ПАН, полученном радикальной полимеризацией, сигнал

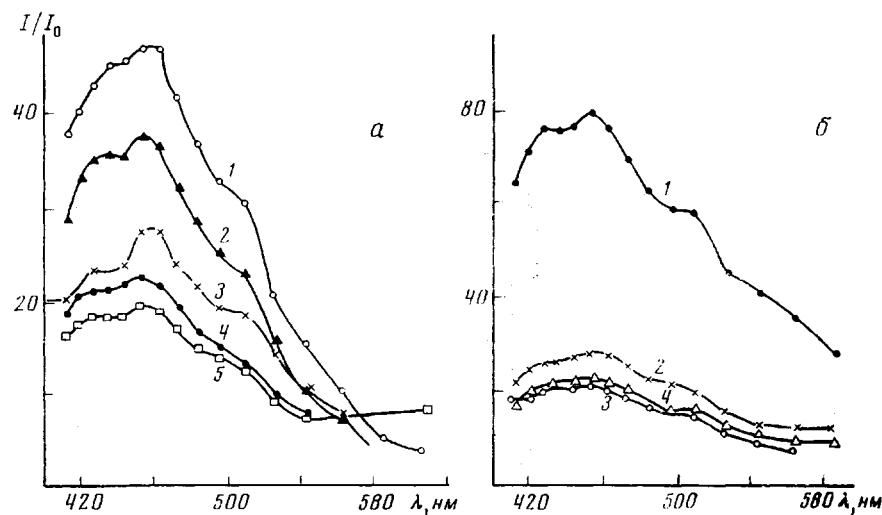


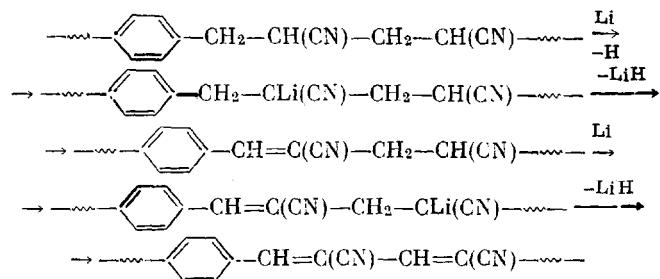
Рис. 3. Спектры люминесценции сополимеров с АН (сняты для твердых сополимеров):  
 а — ДХБ : АН = 1 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,05 (4), 0,01 (5) (21 час., 20°); б — при продолжительности реакции 15 (1), 19 (2), 21 (3), 17 час. (4) (ДХБ : АН = 1, 20°)

ЭПР не обнаруживается и появляется лишь после термообработки полимера. Наращивание полифениленовых цепей на второй стадии реакции не вызывает значительного увеличения ПМЦ. В то же время полифенилен, образующийся в тех же условиях в отсутствие АН, характеризуется одиночным узким сигналом ЭПР, и значение ПМЦ достигает  $4 \cdot 10^{18}$   $\text{сн/г}$ .

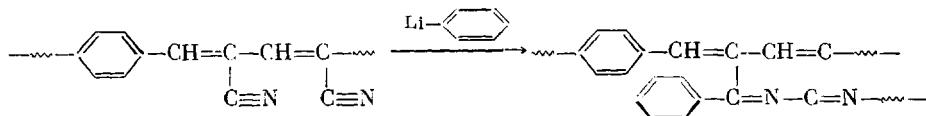
Спектр ЭПР полимеров, полученных на второй стадии реакции, представляет собой трехкомпонентный сигнал, характер которого сохраняется в растворе ДМФ. Это позволяет считать, что сложный вид сигнала обусловлен взаимодействием неспаренных электронов с ядром азота  $^{14}\text{N}$  при наличии блоков циклизованного дегидрированного ПАН в системе сопряжения полифениленовых участков. Аналогичную структуру наблюдали ранее на полинитроарилвиниленах [11].

В отсутствие ДХБ акрилонитрил с трудом полимеризуется на Li при 20°: за 48 час. выход полимера составляет 2%. В ИК-спектрах полученного полимера поглощение полиеновой цепи и сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -групп не проявляется, однако слабый сигнал ЭПР ( $\sim 10^{15}$   $\text{сн/г}$ ) свидетельствует о некоторой циклизации указанного полимера. На первой стадии реакции в системе Li — ДХБ — АН содержание структуры I в полимере несколько снижается во времени и соответственно повышается содержание дегидрированных и циклизованных звеньев (табл. 1). Образование полиеновой цепи в присутствии ДХБ объясняется, по-видимому, повышением подвижности атомов водорода насыщенной цепи ПАН за счет связанных с ней фениленовых групп. Это облегчает дегидрирование, которое может проте-

кать через стадию металлизации и отщепления LiH, например, по схеме:



Появление полиеновой цепи, в свою очередь, облегчает циклизацию по нитрильным группам, инициируемую, по-видимому, литийарилом.



Наращивание полифениленовых блоков на второй стадии процесса сопровождается дальнейшим дегидрированием и циклизацией в блоках ПАН. Действительно, увеличение мольного соотношения ДХБ : АН до 2 приводит к полному дегидрированию звеньев АН в блок-сополимере (табл. 2). На это указывает отсутствие в ИК-спектре продукта (рис. 4) полос несопряженной нитрильной группы и насыщенной цепи  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  и увеличение максимумов 1590 и  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , связанных с поглощением  $-\text{C}\equiv\text{N}-$  и  $-\text{C}=\text{C}-$  связей по сравнению с сополимерами, образующимися при эквимольном соотношении компонентов. Наблюдается также слабая полоса сопряженных  $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп при  $2205 \text{ cm}^{-1}$ , указывающая на присутствие некоторого количества дегидрированных, но не циклизованных звеньев II. При увеличении исходного соотношения ДХБ : АН до 4 и более блоки ПАН полностью подвергаются дегидрированию и циклизации, и в ИК-спектрах (рис. 4) проявляются лишь полосы, характерные для полифенилена и ПАН полипеновой лестничной структуры III. С ростом соотношения ДХБ : АН интенсивность сигнала ЭПР полимера значительно возрастает и одновременно уменьшается  $\Delta H$ , что соответствует увеличению длины участков сопряжения за счет повышения содержания полифениленовых блоков и циклических дегидрированных структур в блоках ПАН.

Рис. 4. ИК-спектры сopolимеров с акрилонитрилом, полученных при различных соотношениях ДХБ : АН = 0,01 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) (21 час, 20°)

При десятикратном избытке ДХБ, согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, образуется полифенилен, а при десятикратном избытке акрилонитрила — ПАН. Интересно, что в последнем обнаруживается

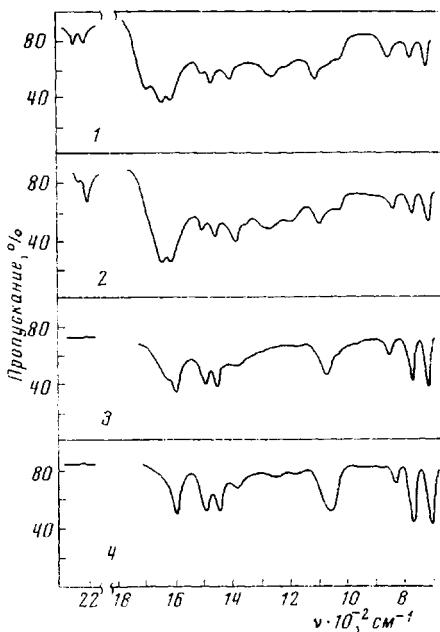


Рис. 4. ИК-спектры сополимеров с акрилонитрилом, полученных при различных соотношениях ДХБ : АН = 0,01 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) (21 час, 20°)

значительное содержание структуры III в отличие от гомополимера АН, полученного на Li в отсутствие ДХБ. Это дополнительно подтверждает легкость дегидрирования цепи при наличии в ней фениленовых групп и инициирующее влияние литийарилов на циклизацию по нитрильным группам. Предположение об инициировании циклизации литийхлорфенилом или ли-

Таблица 3

Характеристика продуктов, полученных при различных температурах  
(ДХБ:АН=1:0,5, 21 час)

T, °C	Выход продукта, %	Элементный анализ, %		Содержание звеньев АН в продукте, мол. %	Состав сополимера, мол. %			
		N	Cl		I	II	III+IV	
-40	53	5,87	12,70	29	6	5	18	71
-20	73	6,77	11,54	30	10	5	15	70
20	29	11,55	6,48	61	0	4	57	39
40	41	7,56	5,96	32	8	8	16	68
60	35	6,65	8,0	29	9	11	9	71

тийсодержащими полифениленовыми цепями с концевыми атомами хлора согласуется с повышенным содержанием последнего в блок-сополимерах, характеризующихся высоким содержанием циклических структур (см. табл. 2).

Исследование влияния температуры реакции на состав блок-сополимера, образующегося при соотношении ДХБ:АН=2:1, показало, что в интервале от -40 до 60° максимальное содержание звеньев АН в продукте и наибольшая степень циклизации достигаются при 20°. Интересно, что выход блок-сополимера при этой температуре — самый низкий (табл. 3).

Полученные сополимеры — порошки светло-коричневого или оранжевого цвета с удельной электропроводностью  $10^{-13}$ — $10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и энергией активации темновой проводимости 1,2—1,8 эВ. Как и следовало ожидать, синтезированные продукты обладают высокой термостойкостью. Из рис. 5 видно, что заметное разложение выше 300° протекает с низкой скоростью, на что указывает пологий ход термограмм и высокий вес остатка при 600°, составляющий 50—70%. В процессе изотермического нагревания при 400° потеря веса прекращается через 0,5 часа после начала прогрева и составляет не более 20—25% за 4 часа. Известно, что ПАН при нагревании претерпевает экзотермические превращения при ~300°, сопровождающиеся циклизацией с образованием лестничной полисопряженной структуры и частичной потерей в весе (20—30% при 350°) [12]. Процесс циклизации отражается интенсивным экзотермическим пиком с максимумом при 265° на кривой ДТА полиакрилнитрила (рис. 5). Меньшая потеря веса на этой стадии (10% при 350°) обусловлена, по-видимому, наличием в полимере, по данным ИК-спектров, циклических структур.

Сравнение кривых ДТА полифенилена и блок-сополимеров показывает, что при увеличении суммарного содержания звеньев АН экзотерма в области 250—300° возрастает по интенсивности и сужается, что подтверждает блочную структуру продуктов. Относительное уменьшение интенсивности экзотермы в области 500—600°, характеризующей процесс ускоренной термоокислительной деструкции, обусловлено снижением скорости деструкции при этих температурах вследствие увеличения содержания лестничных фрагментов в блок-сополимерах с ростом исходного соотношения АН:ДХБ и согласуется с данными табл. 2. При увеличении продолжительности синтеза блок-сополимеров, приводящей к обогащению фениленовыми участками (табл. 1), относительная интенсивность указанной экзотермы возрастает (рис. 5). Одновременно уменьшается экзотерма при 260° вследствие сни-

жения содержания несопряженных звеньев АН и увеличивается максимум в области  $350^\circ$ , характеризующий, по-видимому, процессы межмолекулярной конденсации полиеновых и лестничных структур [13].

Интересно отметить, что у блок-сополимера, полученного при соотношении АН:ДХБ=0,5:1, высокотемпературная экзотерма наблюдается вы-

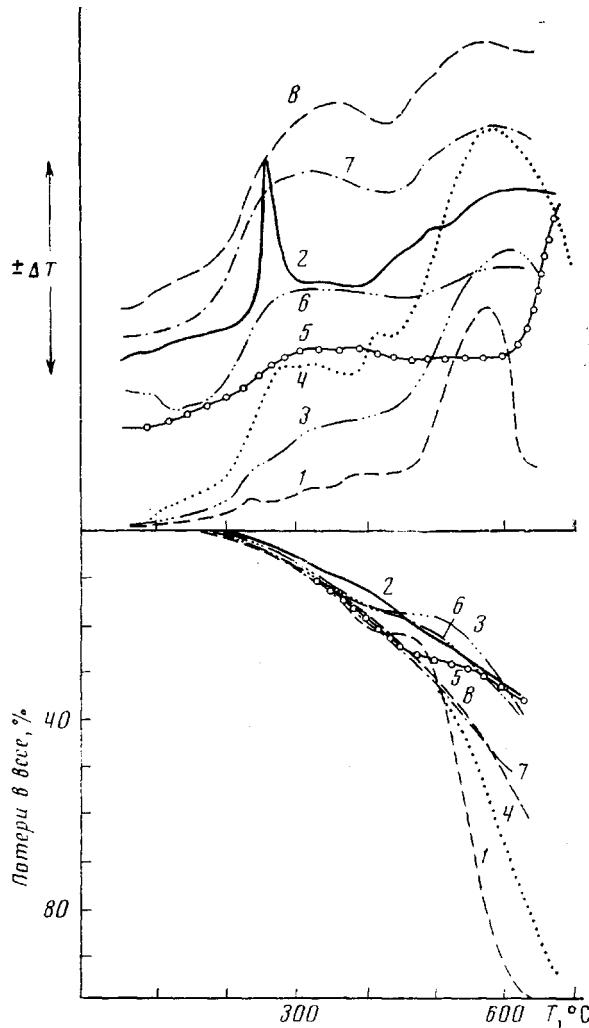


Рис. 5. Термограммы полифенилена (1), ПАН (2) и сополимеров, полученных при соотношении АН:ДХБ=0,05 (3), 0,25 (4), 0,5 (5), 1 (6) (21 час,  $20^\circ$ ) и времени полимеризации 15 (7) и 19 (8) час (АН:ДХБ=1,20°)

ше  $600^\circ$ . Наименьший наклон термограммы этого продукта в области  $600^\circ$  вследствие медленной потери в весе объясняется высоким содержанием в нем циклических структур (табл. 2). Последнее подтверждается также отсутствием интенсивной экзотермы в области  $270^\circ$ .

Повышенная термостойкость продуктов обусловлена, в частности, межмолекулярным взаимодействием блоков сопряжения [14, 15]. По-видимому, этим объясняется высокая термостойкость до  $600^\circ$  блок-сополимера, полученного при отношении АН:ДХБ=0,05 и имеющего низкое содержание звеньев АН (7%, табл. 2), которые играют роль гибких звеньев между фениленовыми участками и способствуют образованию более упорядоченных структур.

Таким образом, данные термического анализа подтверждают образование сополимеров, содержащих блоки полифенилена и ПАН и обладающих повышенной термостойкостью по сравнению с полученным в тех же условиях полифениленом.

АН (марки х.ч.) промывали 10%  $H_2SO_4$ , водой, 10% KOH, затем снова водой, сушили над  $CaCl_2$  и перегоняли. Т. кип. 75–76°,  $n_d^{20}$  1,3909. Степень чистоты мономера (по данным ГЖХ) составляла 99,5%; ДХБ (ч.д.) т. пл. 53°; ТГФ (х.ч.) очищали кипячением с KOH, повторно кипятили и перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 64°/730 tor,  $n_d^{21}$  1,4074.

В четырехгорную колбу емкостью 200 мл, снабженную гидрозатвором, мешалкой, термометром и трубкой для ввода азота, помещали 7,3 г ДХБ, 1,32 г АН и растворяли в 35 мл ТГФ. Колбу термостатировали при 20°, пропускали азот и добавляли 1,2 г металлического лития в виде стружки. Через 21 час полученную черную массу осаждали метанолом, вторично — подкисленной воднометанольной смесью. Продукт отфильтровывали, промывали водой от ионов Cl<sup>-</sup>, переосаждали снова в метанол и сушили в вакууме над  $P_2O_5$ . Выделенный продукт представляет собой порошок коричневого цвета, растворимый в ДМФ; выход 2,2 г.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . УФ-спектры получали на спектрофотометре СФ-4А при концентрации растворов в ДМФ 1–4 г/л и толщине поглощающего слоя от 0,006 до 0,5 см. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре THN-252 («Thomson», Франция) с чувствительностью  $\pm 5 \cdot 10^{10} \text{ сп/г}$  и разрешающей способностью не ниже  $10^{-5}$ . Спектры флуоресценции снимали в порошках на приборе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 в интервале 400–700 нм. Термограммы получены на дериватографе («МОМ», Венгрия) при скорости нагрева 5,5 град/мин.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
18 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Высокомолек. соед., A15, 478, 1973.
2. А. В. Топчиеv, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
3. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189, 1962.
4. Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, В. А. Петросян, Изв. АН АрмССР, хим. н., 18, 429, 1965.
5. Х. Хёрхольд, Г. Дрефаль, Е. Хессе, Я. Опферманн, Материалы международного симпозиума по полимерам 1967 года, «Мир», 1968, стр. 173.
6. Н. А. Кубасова, М. В. Шишкова, Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, Высокомолек. соед., A10, 1324, 1968.
7. Е. Б. Котин, Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B12, 860, 1970.
8. Я. В. Рашкес, Ж. аналит. химии, 20, 238, 1965.
9. А. С. Фиалков, В. А. Кабардина, В. С. Самойлов, Г. С. Галеев, Высокомолек. соед., B9, 505, 1967.
10. В. В. Коршак, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений (Карбоцепные полимеры), «Наука», 1967, стр. 709.
11. А. А. Берлин, Т. И. Вакульская, Б. Г. Задонцев, М. Г. Чaucer, М. И. Черкашин, В. М. Чибрикин, А. Н. Чигирь, Докл. АН СССР, 182, 581, 1968.
12. W. J. Burlant, J. L. Parsons, J. Polymer Sci., 22, 249, 1956.
13. Р. М. Асеева, З. С. Смугкина, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Сб. Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969, стр. 161.
14. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 375.
15. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарьян, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хугорева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.