

ние которых в схеме $Q - e$ Алфрея — Прайса не учитывается [5]. Более характерной для исследуемых мономеров является величина e . Фактор полярности для аминовинилпиридинов по сравнению с МВП сдвинут в отрицательную область и соответствует следующему расположению в ряду мономеров: АВП — ПЗВП — ПВП — БАВП — ЭАВП. Увеличение резонансной стабилизации Q и повышение электроотрицательности мономеров при введении аминозаместителя отмечено также в работах [5, 6].

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 403695, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 43.
2. Авт. свид. 215997, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 14.
3. R. Joshi, S. Kapur, J. Polymer Sci., 14, 508, 1954.
4. R. Wiley, J. Polymer Sci., 42, 491, 1960; 43, 265, 1959, 1965.
5. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
6. C. Overberger, F. Michebotti, J. Amer. Chem. Soc., 80, 988, 1958.
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966.

УДК 541.64 : 547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-НИТРОПЕНТАДИЕНА-1,3

Л. В. Слободских, В. П. Алания

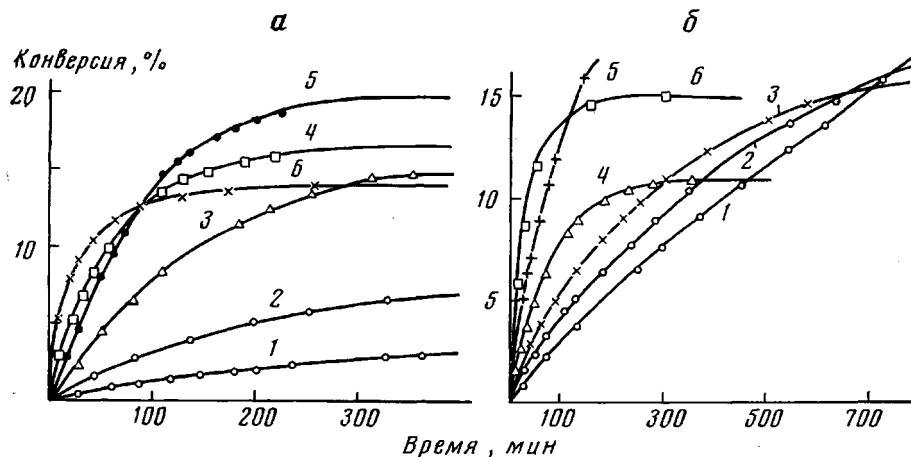
Полимеризация нитрозамещенных диенов изучена слабо. Имеются литературные данные о полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 — мономера, наиболее доступного в ряду простейших нитродиеновых углеводородов с сопряженными двойными связями. Авторы работы [1] нашли, что 3-нитропентадиен-1,3 неустойчив и образует темные смолы при стоянии на свету при комнатной температуре или нагревании. В работах [2, 3] показана возможность полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 в присутствии ряда инициаторов различного типа (ПБ, металлический натрий, метилат натрия, этиллитий, амины, AlCl_3 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$).

Нами была исследована полимеризация 3-нитропентадиена-1,3 в среде пентана, бензола, циклогексана, ТГФ и ДМФ в присутствии различных анионных инициаторов: этиллития, метилата натрия и лития, металлического калия, натрия, лития. Полученные данные позволили установить некоторые закономерности полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 и найти условия получения полимера с достаточно высокой молекулярной массой.

Синтез исходного мономера осуществляли дегидратацией 3-нитропентадиола-2,4, полученного альдегидонитропарафиновой конденсацией в присутствии гидроокиси кальция [2]. Для получения чистого продукта нитродиен подвергали ректификации в вакууме. Чистоту мономера контролировали хроматографически. Полимеризацию изучали в дилатометрах. Дозировку мономера, растворителя и инициатора осуществляли в вакууме или атмосфере сухого и очищенного аргона. Для полимеризации использовали сухие и хроматографически чистые мономеры и растворители, которые хранили в сосудах Шленка в атмосфере очищенного аргона в присутствии металлоорганических соединений. Метилат натрия использовали либо в виде метанольного раствора, либо в виде порошка. Концентрацию инициатора определяли по титрованию 0,1 н. H_2SO_4 непосредственно перед проведением полимеризации. Для изучения полимеризации, инициированной металлическим калием, натрием, литием, металлом (литий) использовали в виде кусочков, а также в виде зеркала, полученного возгонкой металла (калия, натрия) на стенки реакционного сосуда.

Исследование полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 проводили в диапазоне температур -70 — 25° ($-70, -30, -10, 0, 10$ и 25°) при различных концентрациях мономера и инициатора. Было установлено, что из ряда исследованных инициаторов наибольший выход продуктов полимеризации наблюдается в случае полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 в присутствии метилата натрия (до 55%).

Для оценки относительной активности *цис*- и *транс*-изомеров очищенный и осушенный мономер подвергали разделению на изомеры по методике, принятой для пентадиена-1,3 (на основе реакции Дильса — Альдера) [4]. Проведение полимеризации смеси, состоящей из *цис*- (~60%) и *транс*-



Кинетические кривые полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 в различных растворителях (а) и при различных температурах (б) в присутствии метилата натрия:

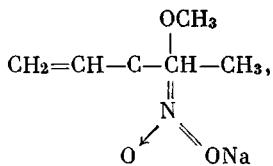
а: 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — ТГФ, 4, 5 — циклогексан + 25 и 5,5% ДМФ соответственно, 6 — ДМФ ($[M] = 2, [I] = 0,025$ и спирт $= 1,24$ моль/л, 10°C); б: $T, ^\circ\text{C} = -10$ (1), 0 (2, 6), 10 (3), 25 (4), -30 (5) (1—4 — в среде ТГФ и 5,6 — ДМФ)

изомеров (~40%) и фракции, содержащей в основном (>90%) *цис*-изомер 3-нитропентадиена-1,3 показало, что состав не влияет на скорость процесса. Очевидно, *цис*- и *транс*-изомеры не различаются по активности. Поэтому изучение полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 на метилате натрия проводили с использованием 3-нитропентадиена-1,3, представляющего собой смесь двух изомеров; работа была выполнена в среде различных растворителей, а также в присутствии добавок электронодонорных веществ к углеводородному растворителю. Результаты некоторых опытов представлены на рис. 1, а. Как видно из приведенного графика, начальная скорость полимеризации зависит от типа выбранного растворителя и увеличивается с изменением полярности среды. Было установлено, что добавление электронодонора ДМФ к углеводородному растворителю приводит к увеличению скорости в начальный период полимеризации 3-нитропентадиена-1,3. Из характера представленных кривых следует, что полимеризация 3-нитропентадиена-1,3 характеризуется снижением скорости по ходу процесса. Это, по-видимому, обусловлено дезактивацией активных центров.

Нами было изучено влияние концентрации спирта и температуры на начальную скорость полимеризации в системе мономер — полимер — растворитель — метилат натрия — метиловый спирт и найдено, что увеличение концентрации спирта и повышение температуры приводят к ускорению дезактивации активных центров. Увеличение скорости процесса при малых добавках спирта можно отнести за счет увеличения ионизации метилата натрия под влиянием спирта [5, 6]. Повышение содержания спирта > 1,2 моль/л в системе приводит к резкому снижению скорости

процесса, вероятно, избыток спирта сильно сольватирует активные центры и препятствует их сближению с мономером.

В работе были выяснены закономерности анионной полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 на метилате натрия в отсутствие спирта (рис. 1, б). Как видно из представленного графика, независимо от присутствия спирта роль реакции дезактивации активных центров также существенна, но она проявляется только на поздних стадиях и не существенна в начальный период полимеризации. Реакция, приводящая к ограничению роста цепи, может быть связана, по-видимому, с тем, что активные центры, ответственные за рост цепи, способны изомеризоваться во времени в форму, которая не способна к дальнейшему продолжению роста цепи. Возможность такой реакции нами доказана взаимодействием 3-нитропентадиена-1,3 в стехиометрических количествах с метилатом натрия (в таких же условиях, как и при полимеризации). В результате была выделена соль строения



что подтверждается данными ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии и элементного анализа.

Зависимость начальной скорости полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 от исходной концентрации инициатора исследовали в интервале концентраций метилата натрия 0,01—0,1 моль/л при 10° и концентрации мономера 2 моль/л. Установлен первый порядок реакции по инициатору. Изучение влияния концентрации мономера на начальную скорость полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 в интервале 1—4 моль/л при концентрации метилата натрия 0,025 моль/л и температуре 10° показало, что реакция полимеризации характеризуется вторым порядком по мономеру.

На основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа установлено, что полимеризация 3-нитропентадиена-1,3, инициированная метилатом натрия, в среде ДМФ протекает в основном с раскрытием одной двойной связи (3,4-присоединение), в ТГФ — по 3,4- и 1,4-присоединению, а в бензole — по 1,4-присоединению.

Полученные закономерности полимеризации позволили установить условия получения высокомолекулярного поли-3-нитропентадиена-1,3 ($[\eta] \leq 0,5 \text{ dl/g}$). Поли-3-нитропентадиен-1,3 хорошо растворим при комнатной температуре в целом ряде органических растворителей: ацетоне, хлороформе, бензole, толуоле, *o*-дихлорбензole, ДМФ, ДМСО и т. д. Как показало рентгенографическое и термомеханическое исследование, поли-3-нитропентадиен-1,3 — аморфное вещество, $T_c \cong 70^\circ$.

Московский институт нефтехимической и
газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
5 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Buckley, J. Charlich, J. Chem. Soc., 1947, 1472.
2. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Л. С. Драбкина, Тр. КХТИ, 1964, вып. 33, 227.
3. Н. А. Соколов, В. П. Алания, Нефтехимия и переработка нефти и газа, Тр. МИНХ и ГП, Сер. Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 51, 1966.
4. R. L. Frank, R. D. Ettick, P. S. Jonson, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2313, 1947.
5. B.-A. Feit, A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci., 7, 287, 1963.
6. B. A. Feit, Europ. Polymer J., 3(4), 523, 1967.
7. K. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.