

ной цепи чередуются со звеньями МА. Высокая плотность трехмерной структуры подтверждается данными ГПХ (табл. 2).

Продукты гидролиза сополимеров ДВЭ и МА представляют собой карбоксилсодержащие катиониты с СОЕ по 0,1н. раствору KOH 8–10 мг-экв/г и интересны как модельные матрицы, в которых звенья с парой карбоксильных групп регулярно чередуются со звеньями спивателя.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
27 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Калабина, Л. Я. Царик, Г. П. Манцивода, Авт. свид. 390109, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 30.
2. А. В. Калабина, Л. Я. Царик, Л. А. Бодюх, Ю. К. Максутин, Высокомолек. соед., 7, 1758, 1965.
3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964.
4. П. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967.

УДК 541(64+14):547.514.74

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Яковлева М. К., Шейнкер А. П.,  
Котин Е. Б., Абкин А. Д.

Синтез стереорегулярных полипентенамеров полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла в присутствии галоидной соли вольфрама осуществляется, как правило, при добавлении алюминийорганического или другого соединения [1–3].

Нами установлено, что при облучении циклопентена ультрафиолетом наблюдается полимеризация с раскрытием цикла в присутствии одного лишь шестихлористого вольфрама. При этом в зависимости от условий проведения опыта может быть получен транс- или цис-полипентенамер [4].

Можно было предположить, что структура полимерной цепи определяется главным образом валентным состоянием переходного металла в реакционной системе. Данная работа посвящена выяснению влияния условий полимеризации на валентное состояние вольфрама и структуру образующегося полимера.

Шести- и пятихлористый вольфрам очищали от примесей нагреванием до 180–200° в вакууме. Циклопентен после осушки гидридом кальция выдерживали над щелочью, затем над шестихлористым вольфрамом и переконденсировали в вакууме. Хлористый этил освобождали от влаги вымораживанием при –78°, сушили гидридом кальция и выдерживали над щелочью.

Бензол криоскопический выдерживали над металлическим натрием и шестихлористым вольфрамом и переконденсировали в вакууме. Опыты по полимеризации проводили в кварцевых кюветах. Заполнение кювет исходными компонентами осуществляли в вакууме ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  torr) на цельнопаянной стеклянной установке. Облучение кювет ультрафиолетом производили на установках ДРШ-1000 и ДРШ-500 при 25°. Выход полимера определяли гравиметрически после удаления в вакууме непрореагированного мономера. Вязкость полимеров измеряли в четыреххлористом углероде при 30°.

Строение полимеров изучали с помощью ИК-спектроскопии. Для анализа полимера на содержание транс-звеньев использовали полосу поглощения при  $980\text{ cm}^{-1}$ , цис-звеньев – при  $1405\text{ cm}^{-1}$  [5].

УФ-спектры шестихлористого вольфрама в циклопентене и различных растворителях исследовали на спектрофотометре Beckman-Acta II. Для

измерения УФ-спектров катализатор в вакууме засыпали в кювету, затем в кювету конденсировали растворитель или мономер и кювету отпаивали в вакууме от установки. Смесь размораживали непосредственно перед измерением спектров. Концентрация галогенида вольфрама составляла  $0,2 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, толщина слоя в кювете 0,2–0,5 мм.

При облучении свежеприготовленного раствора шестихлористого вольфрама в цикlopентене УФ-лучами образуется *цис*-полипентенамер с характеристической вязкостью раствора полимера в четыреххлористом углероде 3,5 дл/г (таблица, опыт 1). Если раствор шестихлористого вольфрама в цикlopентене выдержать перед облучением в течение 1 часа, образуется *цис/транс*-полипентенамер (таблица, опыт 2). Следует отметить, что при облучении свежеприготовленных растворов наблюдается индукционный период приблизительно в течение 30 мин. Облучение раствора цикlopентена и шестихлористого вольфрама в бензоле приводит к образованию полимера, содержащего приблизительно одинаковое количество *цис*- и *транс*-звеньев (таблица, опыт 3).

Если в качестве растворителя использовать хлористый этил, то образуется *транс*-полипентенамер (таблица, опыт 4). Как видно из таблицы, структура образующегося полимера определяется природой растворителя и временем выдержки реакционной смеси перед облучением. С помощью УФ- и ИК-спектров было исследовано изменение валентного состояния вольфрама в период выдерживания шестихлористого вольфрама в цикlopентене и различных растворителях, а также в ходе полимеризации.

В УФ-спектре свежеприготовленного раствора шестихлористого вольфрама в бензоле (рис. 1, кривая 1) наблюдаются полосы поглощения в области 325, 375 нм и плечо в области 475 нм, причем их интенсивность убывает в следующем порядке:  $325 > 375 > 475$  нм. Эти данные согласуются с УФ-спектрами паров шестихлористого вольфрама, приведенными в работе [6].

УФ-спектр, снятый в момент растворения шестихлористого вольфрама в цикlopентене, наряду с указанными полосами, содержит полосу при 290 нм (рис. 1, кривая 2). По мере выдерживания раствора при  $20^\circ$  интенсивность полосы при 290 нм нарастает и обнаруживается новая полоса при 355 нм (рис. 1, кривые 3, 4; рис. 2, кривая 2). Такими полосами поглощения обладает пятихлористый вольфрам в парах [6] и в растворе в хлористом этиле (рис. 2, кривая 1). Через  $\sim 75$  мин. полосы, характерные для шестихлористого вольфрама, в спектре полностью исчезают, в то время как полосы пятихлористого вольфрама еще сохраняются. После выдерживания раствора шестихлористого вольфрама в цикlopентене в течение 3 час. раствор обесцвечивается и из раствора выпадает темный осадок, УФ-спектр которого в растворе в хлористом этиле (рис. 2, кривая 3) не содержит полос, отвечающих как шести-, так и пятихлористому вольфраму.

Полученные данные показывают, что восстановление шестихлористого вольфрама цикlopентеном \* происходит уже в момент растворения,

\* Впервые восстановление шестихлористого вольфрама цикlopентеном было установлено в работе [7].

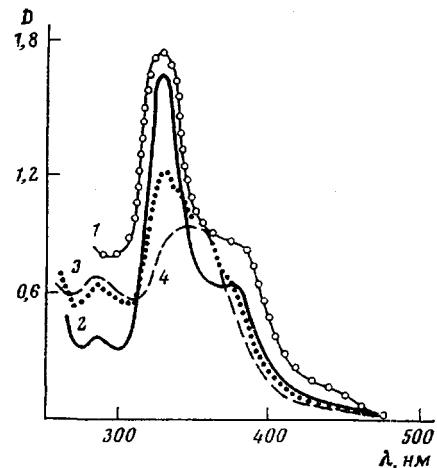


Рис. 1. УФ-спектры шестихлористого вольфрама в бензоле (1), в цикlopентене в момент растворения (2), через 20 (3) и 45 мин. после растворения (4)

а образующийся пятихлористый вольфрам находится в растворе примерно в течение 3 час. Очевидно, образование *цис*-полипентенамера и происходит на катализаторе, содержащем вольфрам, степень окисления которого равна пяти. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при облучении цикlopентена в присутствии пятихлористого вольфрама индукционного периода не наблюдается, и образующийся полимер является *цис*-полипентенамером. Если выпадающий при восстановлении шестихлористого вольфрама цикlopентеном осадок растворить в хлористом

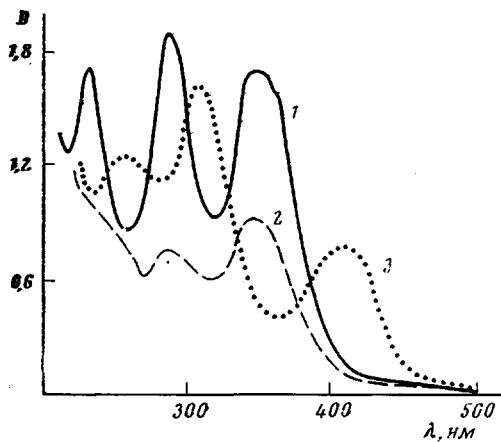


Рис. 2

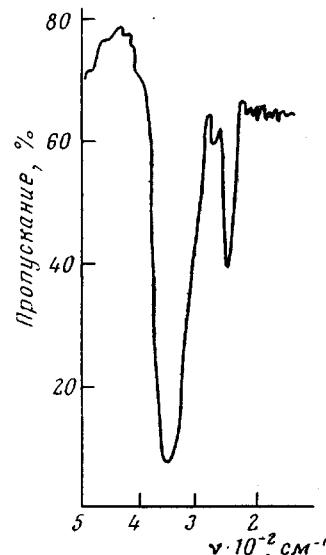


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры пятихлористого вольфрама в хлористом этиле (1), шестихлористого вольфрама в цикlopентене через 75 мин. (2) и шестихлористого вольфрама и цикlopентена в хлористом этиле через 3 часа после растворения (3)

Рис. 3. ИК-спектр осадка, образующегося при выдерживании шестихлористого вольфрама в цикlopентене в течение 3 час., после облучения в присутствии цикlopентена в хлористом этиле

этиле, добавить цикlopентен и полученный раствор подвергнуть действию УФ-излучения, то наблюдается полимеризация с образованием *транс*-полипентенамера. На рис. 3 приведен ИК-спектр сухого остатка, выделенного из облученного УФ-излучением раствора после удаления непрореагировавшего мономера и растворителя в вакууме. Этот спектр содержит интенсивные полосы при  $350$  и  $240 \text{ см}^{-1}$  и плечо при  $400 \text{ см}^{-1}$ . По данным работы [8], четыреххлористый вольфрам, полученный при  $100^\circ$  при восстановлении шестихлористого вольфрама в тетрахлорэтилене, имеет полосы поглощения  $392$ ,  $358$  и  $243 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставление ИК-спектров рис. 3

#### Полимеризация цикlopентена под влиянием УФ-излучения, $25^\circ$

| Опыт, № | Растворитель   | $[\text{WCl}_6] \cdot 10^2$ , моль/л | Цикlopентен, моль/л | Время облучения, часы | Выход полимера, % | Содержание, % |              |
|---------|----------------|--------------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------------|--------------|
|         |                |                                      |                     |                       |                   | <i>цис</i>    | <i>транс</i> |
| 1       | —              | 1,02                                 | Масса               | 2                     | 12                | 100           | —            |
| 2       | —              | 1,02                                 | »                   | 2                     | 10                | 76            | 24           |
| 3       | Бензол         | 3,0                                  | 5,5                 | 5                     | 13                | 46            | 54           |
| 4       | Хлористый этил | 1,65                                 | 5,5                 | 5                     | 10                | —             | 100          |

Примечание. Опыты 1, 2 — облучение лампой ДРШ-1000; 3, 4 — ДРШ-500.

с литературными данными позволяет считать, что катализатором при осуществлении полимеризации с образованием *транс*-полимера является соединение, содержащее  $W^{4+}$ . Эти данные хорошо согласуются с результатами, приведенными в работе [7], показывающими, что при полимеризации циклопентена на катализитической системе  $WCl_6$ -изо-Bu<sub>2</sub>AlO-изо-Bu с образованием *транс*-полипентенамира степень окисления вольфрама близка к четырем. Можно предположить, что осадок, выпадающий при выдергивании шестихлористого вольфрама в циклопентене, является комплексом, образующимся при взаимодействии четыреххлористого вольфрама с циклопентеном по двойной связи. ИК-спектр этого осадка содержит полосы, характерные для циклопентена; при этом полоса двойной связи циклопентена  $1610\text{ cm}^{-1}$  смешена до  $1570\text{ cm}^{-1}$ , что наблюдается при образовании комплексов. Кроме того, это соединение, по-видимому, содержит связь — С—СCl, на что указывает интенсивное поглощение в области  $655\text{ cm}^{-1}$  [9]. Наличие в спектре осадка интенсивной полосы в области  $300\text{ cm}^{-1}$  вместо наблюдавшейся для четыреххлористого вольфрама при  $358\text{ cm}^{-1}$ , возможно, также связано со смешением полосы в низкочастотную область вследствие образования комплекса. После проведения полимеризации и удаления циклопентена в вакууме этот комплекс разрушается, и остающийся сухой остаток содержит четыреххлористый вольфрам, спектр которого (рис. 3) находится в соответствии с литературными данными [8].

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
31 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dall'Asta, Rubber Chem. and Technol., 47, 511, 1974.
2. J. Stricker, Plaste und Kautschuk, 23, 87, 1976.
3. P. R. Marshall, B. J. Ridgewell, Europ. Polymer J., 5, 29, 1969.
4. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B19, 98, 1977.
5. C. Tosi, F. Clampelli, G. Dall'Asta, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 529, 1973.
6. Takashi Takuma, Syoichiro Kawakubo, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1972, 865.
7. A. J. Amass, Brit. Polymer J., 4, 327, 1972.
8. T. M. Brown, E. L. McCann, Inorgan. Chem., 7, 6, 1227, 1968.
9. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:547.422

#### О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕНОСЧИКОВ ЦЕПИ

*Езриев Р. И.*

При изучении полимеризации виниловых мономеров в присутствии переносчиков цепи рядом авторов было отмечено увеличение скорости радикальной полимеризации для винилхлорида [1, 2], метакриловой кислоты [3], метилметакрилата [3–5], стирола [5, 6], винилпиридина [5] и винилацетата [7].

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации агента переноса цепи носит, как правило, экстремальный характер. Повышение скорости полимеризации более выражено в случае гетерогенного протекания полимеризации, а также, по-видимому, для полярных мономеров. Изучение полимеризации монометакрилата этиленгликоля (ММЭГ) в присутствии переносчиков цепи представляет особый интерес, так как является одним из путей получения растворимых полимеров ММЭГ [8].