

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ИНИЦИИРОВАННАЯ ПРОДУКТАМИ КАТОДНОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ 9,10-АНТРАХИНОНА**

Безуглый В. Д., Шаповалов В. А.

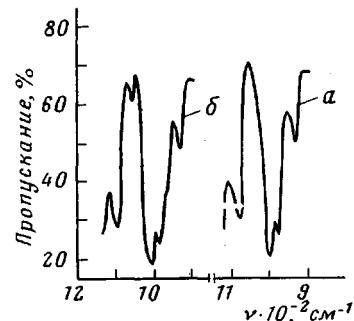
Ранее нами [1] было рассмотрено поведение продуктов электрохимического восстановления 9, 10-антрахинона (далее — просто антрахинона) в реакциях с участием стирола в ДМФ. На основании спектральных и расчетных данных предложена схема инициирования полимеризации стирола анион-радикалами антрахинона, включающая в качестве первичного акта этого процесса формирование комплекса мономер — инициатор. В образовании такого комплекса могут принимать участие и соответствующие дианионы антрахинона [2]. Представляет интерес, таким образом, дальнейшее изучение полимеризационного процесса, имеющего место в этом случае, и, в частности, выяснение механизма роста макромолекул ПС в данных условиях. Особенно это важно при катодном генерировании анион-радикалов антрахинона, поскольку в данном случае теоретически появляется возможность как радикального, так и анионного механизма образования полимера. Кроме того, такой подход является по существу новым методом электрохимического инициирования полимеризации, когда потенциал катода ниже потенциала восстановления мономера, и требует отдельного рассмотрения.

Для решения поставленного вопроса нами были рассмотрены результаты по сополимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) в случае электрохимического генерирования анион-радикалов антрахинона при одновременном присутствии в системе обоих мономеров.

Методика проведения эксперимента и подготовка к нему веществ описана в [1]. MMA, стабилизированный гидрохиноном, отмывали от ингибитора 20%-ным водным раствором NaOH до обесцвечивания водного слоя и далее дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Сушили MMA над прокаленным хлоридом кальция в течение 1 суток и затем подвергали вакуумной разгонке. Для опытов брали среднюю фракцию, т. кип. $(23,0 \pm 0,2)/13$ tor, ИК-спектры полимерных образцов получали в пленках на приборе UR-20. Электролиз длился в течение 1–5 час. при потенциале катода, соответствующем предельному току восстановления антрахинона ($E = -1,2$ e). Выход по току для ПС и ПММА достигал 24,5 и 63,5% соответственно.

Известно, что при анионном механизме сополимеризации смеси стирола и MMA (соотношение 1 : 1) полимерный продукт представляет собой в основном ПММА [3], в то время как в условиях радикального процесса макромолекула содержит примерно равные остатки обоих мономеров [4]. Поскольку анион-радикалы (как и дианионы) антрахинона способны инициировать полимеризацию и MMA и стирола, то даже при чисто ионном механизме роста полимерной цепи присутствие остатков стирола в сополимере не исключено и может составлять 1% [5].

На рисунке представлен фрагмент ИК-спектров сополимера, образующегося в условиях электрохимического генерирования анион-радикалов антрахинона в присутствии эквимольной смеси стирола и MMA в ДМФ. Видно, что в сравнении с чистым ПММА в спектре сополимера стирола



Фрагмент ИК-спектра ПММА (a), сополимера стирола и MMA (б)

и ММА появляется полоса поглощения с максимумом при 1028 см^{-1} . Используя методику определения состава сополимера стирола и ММА, предложенную в [6], можно оценить содержание звеньев ММА в сополимере. Последняя величина составляет $96 \pm 3\%$, что указывает на анионный механизм полимеризации в рассматриваемой системе.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют установить, что сополимеризация стирола с ММА в условиях катодного генерирования продуктов восстановления антрахинона протекает по анионному механизму.

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила в редакцию
12 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, И. П. Ковалев, Высокомолек. соед., A18, 899, 1976.
2. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, А. Ф. Корунова, Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, Рига, 1976, стр. 153.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
4. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Г. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
5. Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий, Процессы ионной полимеризации, «Химия», 1974.
6. А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, В. Д. Безуглый, Реферативная информация, «Высшая школа», 1975, вып. 16, стр. 7.

УДК 541.64:543.954

ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИНОХИНАЗОЛИНПИРРОЛОНОВ

Вознесенская Н. Н., Ярош В. Н., Флерова А. Н.,
Зайцева Е. Л., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.

Изомеризационная полициклизация представляет собой новый метод двухстадийного синтеза полигетероариленов, преимуществом которого перед обычным методом является отсутствие летучих продуктов на стадии циклизации форполимера [1, 2]. В работах [3, 4] по изомеризационной полициклизации нами было показано, что полииминоимиды, содержащие орто-заместители в аминной компоненте, способны к дальнейшим циклопревращениям, в частности полииминоимиды на основе бис-(антралиловых кислот) или их эфиров, термически циклизуются до полихиназолинпирролонов [5] — полимеров, которые в зависимости от строения исходного диамина могут иметь частично или полностью лестничное строение. Однако завершающая стадия циклизации в этом случае протекает с выделением летучих продуктов (воды или спирта), что значительно понижает ценность метода. С целью получения частично или полностью лестничных полимеров циклизацией только по изомеризационному механизму мы исследовали поликонденсацию 2,5-дициантрефталоилхлорида (2,5-ДЦТФХ) с бис-(*o*-аминонитрилами), предполагая, что образующиеся на первой стадии