

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXI

1979

№ 6

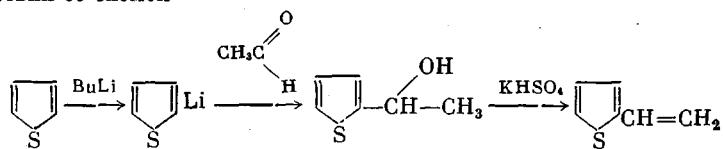
УДК 541.64:547.73

ВИНИЛТИОФЕНЫ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

**Рыбакова Л.Ф., Гильман А.Б., Старостина Т.А.,
Смирнова З.А., Докукина А.Ф., Колотыркин В.М.**

Синтез и полимеризация гетероциклических соединений с атомами фтора и хлора в винильной группе исследованы недостаточно. В настоящей работе нами получены производные ряда тиофена — 2-винилтиофен (ВТ) и 2-(α,β -дифтор- β -хлорвинил)тиофен (ДФХТ) и изучена их способность к полимеризации.

2-Винилтиофен синтезировали в отличие от работы [1] более коротким путем в соответствии со схемой



2-(α,β -Дифтор- β -хлорвинил)тиофен получали низкотемпературной конденсацией α -тиениллития с трифторхлорэтиленом при -40° в эфире с выходом 93%. Индивидуальность полученных соединений установлена методами ГЖХ и элементным анализом. Строение подтверждено данными ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Все синтезы низкотемпературной конденсации металлогорганических соединений проводили в атмосфере сухого аргона.

Тиофен марки Ч. перегоняли дважды, т. кип. 84° , n_D^{20} 1,5394.

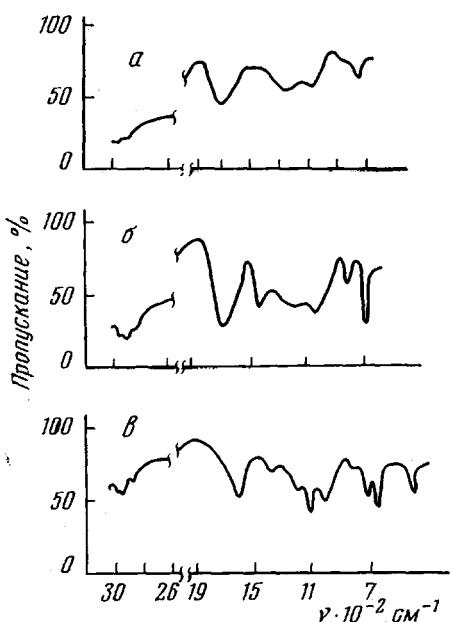
Синтез ВТ. К раствору 2-тиениллития, полученному из 46,2 г (0,55 моля) тиофена и 35,2 г (0,55 моля) бутиллития в 550 мл абсолютного эфира при $-15 - -20^\circ$, медленно прибавляли 24,2 г ацетальдегида. О конце реакции судили по отрицательной пробе Гильмана. Реакционную смесь разлагали водой, подкисленной H_2SO_4 , эфирный слой отделяли, водный — экстрагировали эфиром. Объединенный экстракт промывали водой и сушили CaCl_2 . После отгонки растворителя продукт перегоняли. Получали 57 г (85,2%) 2-(α -оксиэтил)тиофена с т. кип. $91 - 93^\circ/11$ тор, n_D^{20} 1,5422. ВТ получали дегидратацией 2-(α -оксиэтил)тиофена KHSO_4 с выходом 48%, т. кип. $64 - 65^\circ/49$ тор, n_D^{20} 1,5738.

Синтез ДФХТ. К раствору α -тиениллития, полученному из 25,2 г тиофена и 19,3 г *n*-бутиллития в 300 мл абсолютированного эфира при -40° , конденсируют 100 г трифторхлорэтилена. Конденсацию $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ведут с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -40° . Смесь выдерживали при этой температуре до отрицательной пробы Гильмана. Далее ее обрабатывали, как в случае ВТ. Получали 50,0 г (92,6%) ДФХТ с т. кип. $80^\circ/30$ тор, n_D^{20} 1,5413.

Индивидуальность синтезированных соединений установлена элементным анализом, методами ГЖХ и ИК-спектроскопии. Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе «Цвет-4», аналитическая колонка (2 мм \times 3 м) с 15% апизона на хроматоне N-AW (0,2 мм) (ЧССР). Расход газа-носителя (гелия) 60 мл/мин, относительный объем удерживания (стандарт декан) — 2,9, температура анализа 140° . ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах UR-10 и ИКС-14А в растворах CCl_4 и CS_2 .

Известно, что незамещенный ВТ легко образует гомополимеры [1], а не содержащий двойных винильных связей тиофен не может быть заполимеризован традиционными методами полимеризации и не является мономером в общепринятом значении этого слова. Исследования способности

ДФХТ к полимеризации показали, что этот мономер не может образовывать гомополимеры в реакциях радикальной полимеризации. Установлено, что ДФХТ принимает участие в процессах сополимеризации со стиролом ($60 \pm 0,1^\circ$, 0,5% динитрила дизомасляной кислоты, атмосфера аргона).



ИК-спектры полимерных пленок, полученных в плазме тлеющего разряда из тиофена (а), ВТ (б) и ДФХТ (в)

разряда $\sim 0,1$ тор; при горении разряда поддерживали постоянство мощности.

Из тиофена, ВТ и ДФХТ в разряде были получены пленки полимеров темно-коричневого цвета, достаточно твердые, но хрупкие. Полимеры были

Элементный состав исходных веществ и полимерных пленок, полученных из производных тиофена в плазме тлеющего разряда

Мономер	Элементный анализ, % *					
	C	H	S	F	Cl	O
Тиофен	57,10	4,79	38,11	—	—	—
	51,57	3,26	29,20	—	—	15,97
ВТ	65,41	5,48	29,11	—	—	—
	60,87	5,27	27,03	—	—	6,83
ДФХТ	39,90	1,67	17,75	21,03	19,65	—
	39,66	1,55	17,07	19,10	15,92	6,70

* В числителе — найдено для мономера, в знаменателе — для полимера.

нерасторимы в обычных органических растворителях и практически не набухали в них. Получаемые в плазме полимеры являются обычно трехмерными сильношитыми [2]; отсутствие набухаемости препятствует установлению степени их спшивания. Для тиофена скорость образования пленки полимера в указанных выше условиях составляла ~ 140 , а для ВТ \sim

Определение относительных активностей мономеров r_1 и r_2 показало, что величина r_1 для ДФХТ мала, а r_2 , соответствующая незамещенному стиролу, много больше единицы. Следовательно, величина константы скорости реакции присоединения мономера ДФХТ к «своим» радикалам очень мала (практически равна нулю). Сополимеры были получены при содержании ДФХТ в исходной смеси до 40%; при большей концентрации ДФХТ не только не образовывал сополимеров, но и препятствовал гомополимеризации стирола.

Для получения гомополимеров из тиофена и ДФХТ был использован метод полимеризации в плазме тлеющего разряда [2]; его методика подробно описана нами ранее [3]. Полимеры получали в вакуумной реакционной камере на электродах из нержавеющей стали. Условия горения разряда: напряжение 600–620 в, плотность тока разряда $\sim 0,2$ ма/см², частота тока 1 кгц, давление паров исходного вещества в газовой фазе

~200 Å/сек. В случае ДФХТ скорость роста полимерной пленки оказалась необычайно высокой — около 2000 Å/сек. Объяснить такое экстремальное значение пока не представляется возможным, однако оно может быть следствием увеличения цепи сопряжения α,β -дифтор- β -хлорвинильной группы по отношению к тиофеновому кольцу. Для полученных полимеров были определены брутто-формулы «элементарного звена» по данным элементного анализа и сняты ИК-спектры (в таблетках с KBr [3]). Результаты элементного анализа полимеров представлены в таблице, а на рисунке — их ИК-спектры. Полученные полимеры обладают достаточно хорошими изоляционными свойствами в тонком слое. Например, электросопротивление пленки из ДФХТ толщиной ~0,4 мкм составляет 10^{12} — 10^{13} ом, удельное объемное сопротивление для пленок из тиофена, ВТ и ДФХТ — порядка 10^{16} — 10^{17} ом·см, а пробивное напряжение — выше 10^6 — 10^7 в/см.

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

Поступила в редакцию
23 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Т. Скворцова, Л. А. Шуляк, Г. Е. Паршакова, А. С. Нахманович, Химия гетероциклич. соед., 3, 446, 1967.
2. В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук. Успехи химии, 36, 1380, 1967.
3. Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Щуров, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., A9, 2414, 1967.

УДК 541(64+515)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК

Дадали А. А., Волков В. И., Глотова Ю. К.,
Иржак В. И., Кафровник В. И., Рогинская Г. Ф.,
Розенберг Б. А.

Присутствие наполнителя является решающим фактором в формировании пространственной структуры композиционных материалов, основанных на трехмерных полимерах, и в определении свойств этих композиций. Можно предположить, что добавка активно влияет на процесс синтеза и тем самым на топологическую структуру полимерной матрицы. Вместе с тем при объяснении причин сильного влияния небольшого количества добавок наполнителя на свойства композиционного материала исходят, как правило, из данных, почерпнутых из изучения композитов, основанных на линейных полимерах, которые получены простым смешиванием компонентов системы [1, 2]. Например, полагают [3], что механизм действия добавок каучука в композициях на основе эпоксидных материалов тот же, что и в случае ударопрочного полистирола, т. е. считают, что эпоксидная матрица при любых добавках каучука тождественна полимеру, полученному в отсутствие второго компонента.

Оценить вклад в сумму свойств композиционных материалов со стороны каждой из компонент — задача сложная. Многочисленные экспериментальные данные привели к выводу [1, 4, 5], что важную роль играет пере-