

7. A. C. Somersal, I. E. Guillet, J. Macromolec. Sci., C13, 2, 1975.
 8. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967.
 9. Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Н. Ф. Симонова, Высокомолек. соед., Б17, 163, 1973.
 10. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
 11. Ю. Я. Готлиб, Н. Р. Павлова, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А19, 1150, 1977.
 12. K. Brown, I. Soutar, Europ. Polymer J., 10, 433, 1974.
-

УДК 541.64:547.315.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗОПРЕНА С НИТРОАЛКЕНАМИ

Алаания В. П., Горлов Е. Г., Кузнецов Н. Г.

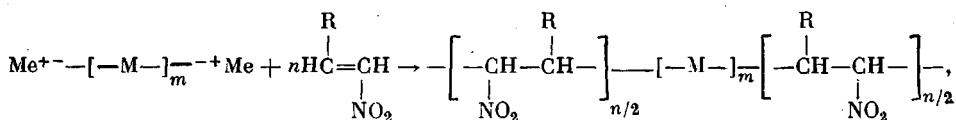
В настоящее время уделяется большое внимание блок-сополимеризации диеновых углеводородов с целью получения блок-сополимеров с чередующимися блоками [1–3], варьируя природой и длиной которых, можно получить полимеры с рядом ценных свойств [1–3].

Нами исследована возможность получения блок-сополимеров изопрена с 1-нитропропеном-1, β-нитrostиролом и α-фурилнитроэтиленом.

Синтез блок-сополимеров проводили в вакууме (остаточное давление 10^{-3} тор) в две стадии. Вначале загружали определенное количество калия или лития, который затем наносили в виде зеркала на стенки реактора. После этого в ампулу с металлическим зеркалом переконденсировался бензол и изопрен, полимер которого служил инициатором второй стадии синтеза блок-сополимеров. Концентрация дикалийполизопрена (ДКПИ) и дилитийполизопрена (ДЛПИ) была $(0,45\text{--}0,7)\cdot10^{-3}$ моль/л, концентрация нитроалканов $0,1\text{--}1,0$ моль/л. Бензол и изопрен очищали по стандартным методикам [4, 5]. Нитроалканы синтезировали с помощью альдегидонитропарафиновой конденсации [6, 7]. 1-Нитропропен-1 – т. кип. $55\text{--}56^\circ/28$ тор, $n_D^{20} 1,4540$, $d_4^{20} 1,0675$.

β-Нитrostирол – т. пл. 57° (из этанола); α-фурилнитроэтилен – т. пл. $74\text{--}75^\circ$ (из этанола). На второй стадии синтеза между ампулами с полимерным инициатором и раствором нитроалкена разбивали мембранные растворы смешивали при заданной температуре. По истечении времени реакции смесь переносили в метанол, сополимер высаживали, отмывали от остатков растворителя и мономеров и сушили в вакууме при остаточном давлении 1 тор до постоянного веса. ИК-спектры снимали на приборе «Perkin-Elmer», ЯМР-спектры – на приборе УМ-3Н-60 (бензол). Характеристическую вязкость сополимеров определяли в растворе в толуоле при 30° . Термомеханические кривые снимали на динамометрических весах Каргина при периодической нагрузке 200 Г/см^2 , ДТА – на приборе МАИ.

Поскольку вопросам синтеза полизопрена по анионному механизму на металлическом калии или литии посвящено большое количество работ, мы на этих данных останавливаться не будем, так как наши исследования в основном совпадали с ранее полученными результатами других авторов. ДКПИ или ДЛПИ использовали в дальнейшем как инициатор полимеризации вышеуказанных нитроолефинов. Полимеризация нитроолефинов протекала по следующей предположительной схеме:

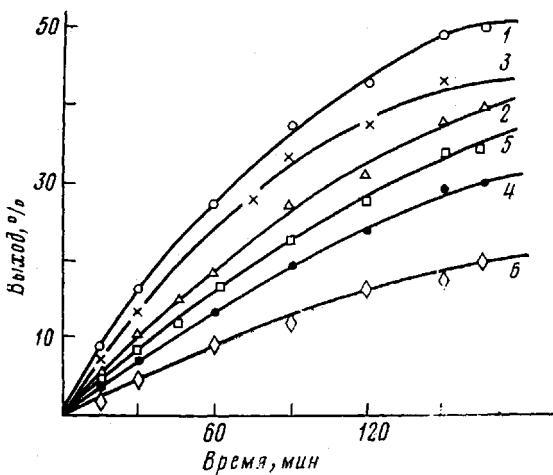


где $\text{R} = \text{CH}_3-, \text{C}_6\text{H}_5-, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-$; $-[-M-]_m$ – полизопрен; $m = 400\text{--}3000$; $n = 10\text{--}100$; Me – калий или литий.

В результате блок-сополимеризации изопрена с нитроолефинами получены каучукообразные продукты от белого до темно-коричневого цвета в зависимости от типа нитроолефина, хорошо растворимые в бензоле, толуоле и изооктане.

Результаты фракционирования этих продуктов однозначно свидетельствовали об образовании сополимеров.

Кинетические кривые полимеризации 1-нитропропена-1, β -нитростирола и α -фурилнитроэтилена имели вид кривых с насыщением, что вообще характерно для анионной полимеризации 1,2-дизамещенных нитроалке-



Изменение выхода полинитроолефина во времени:

1, 3, 5 — ДКПИ; 2, 4, 6 — ДЛПИ; 1, 2 — 1-нитропропен-1; 3, 4 — β -нитростирол; 5, 6 — α -Фурилнитроэтилен. Температура 20°

нов (рисунок) [7]. В блок-сополимеры удавалось ввести до 40 мол.-% нитромономеров. Скорость полимеризации нитроалкена увеличивалась с уменьшением электроноакцепторной способности углеводородного заместителя в молекуле мономера.

При повышении концентрации мономеров в интервале 0,1—1,0 моль/л при 20° конверсия и молекулярная масса возрастили, а порядок реакции по мономеру независимо от типа инициатора и мономера в пределах ошибки измерения близок к двум.

При исследовании влияния концентрации ДКПИ и ДЛПИ (0,005—0,1 моль/л) на полимеризацию 1-нитропропена-1 (концентрация 0,25 моль/л), β -нитростирола (0,13 моль/л) и α -фурилнитроэтилена (0,18 моль/л) при 20° установлено, что независимо от природы мономера порядок реакции по инициатору равен единице. Молекулярная масса блока возрастила с уменьшением концентрации инициатора.

С увеличением температуры процесса от 10 до 70° возрастал выход полинитроалканов, причем конверсия изменялась в ряду: α -фурилнитроэтилен < β -нитростирол < 1-нитропропен-1. Молекулярная масса нитроблоков уменьшалась с увеличением температуры.

Энергии активации второй стадии синтеза блок-сополимеров приведены в табл. 1. Незначительные отличия в значениях брутто-энергий активации полимеризации нитроалканов на ДКПИ и ДЛПИ объясняются природой противоиона [8].

Для полученных блок-сополимеров снимали ИК- и ПМР-спектры. На ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения, характерные как для полизопрена, так и для каждого из полинитроалканов [7], ПМР-спектры показали, что полизопрен, полученный на металлическом калии, имеет структуры цис-1,4 (3%); транс-1,4 (72%); транс-3,4 (19%); транс-1,2

Таблица 1

Кажущиеся энергии активации процесса получения блок-сополимеров изопрена с нитроалкенами

Нитроалкен	Инициатор полимеризации	Энергия активации (ккал/моль) в интервале 10—70°
1-Нитропропен-1	ДКПИ	4,2±0,5
	ДЛПИ	4,3±0,5
β -Нитrostирол	ДКПИ	5,8±0,5
	ДЛПИ	6,5±0,5
α -Фурилнитроэтилен	ДКПИ	7,0±0,5
	ДЛПИ	8,8±0,5

Таблица 2

Термомеханические свойства блок-сополимеров

Нитроалкен	Инициатор полимеризации	Содержание нитроалкена в сополимере, вес. %	Температура, °С		
			стеклования	текучести	разложе- ния
1-Нитропропен-1	ДКПИ	12,6	-35	71	270
	ДЛПИ	15,4	-56	85	295
β -Нитrostирол	ДКПИ	16,4	-28	87	284
	ДЛПИ	14,7	-51	93	305
α -Фурилнитроэтилен	ДКПИ	13,9	-27	85	281
	ДЛПИ	21,4	-42	111	325

Таблица 3

Физико-механические свойства блок-сополимеров

Нитроалкен	Содержание нитроалкена в сополимере, %	Температура испытания, °С	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение, %	300%-ный модуль, кГ/см ²	Остаточное удлинение, %
1-Нитропропен-1	18,8	20	205	940	6,4	32
		50	165	900	5,9	26
β -Нитrostирол	19,1	20	220	900	9,1	29
		50	180	870	8,8	24
α -Фурилнитроэтилен	19,0	20	228	810	9,6	31
		50	185	790	9,2	25

(6%). Полиизопрен, полученный на металлическом литии, имеет структуру *цис*-1,4 (93%); *цис*-3,4 (7%). Второй блок состоит из 90–95% *транс* и 10–5% *цис*-структур.

Данные ИК-, ПМР-спектров, элементного анализа и значения молекулярных масс подтвердили наши предположения о том, что получен блок-сополимер типа [A]–[B]–[A], где [A] – блок нитроалкена, [B] – полизопрен.

Термомеханические исследования показали, что на температуры стеклования и течения влияют не только размер и тип блока нитроалкена, но и структура блока полизопрена (табл. 2).

ДТА показал, что, несмотря на наличие нитрогрупп в полимере, разложение его начинается при температурах порядка 270–300°.

Для полученных блок-сополимеров определены некоторые физико-механические характеристики при 20–60° (табл. 3), из которых следует, что эти полимеры обладают свойствами термоэластопластов.

Институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, 119, 982, 1958.
2. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.
3. M. Baer, J. Polymer Sci., A2, 417, 1964.
4. R. S. Stearus, L. E. Forman, J. Polymer Sci., 41, 381, 1959.
5. Л. Физер, Современные методы эксперимента в органической химии, Госхимиздат, 1960.
6. В. П. Алания, Е. Г. Горлов, Высокомолек. соед., Б15, 206, 1973.
7. В. П. Алания, Е. Г. Горлов, Н. Г. Кузнецов, Докл. АН БССР, 21, 538, 1977.
8. R. H. Stokes, J. Amer. Chem. Soc., 86, 979, 2333, 1964.

УДК 541.64:547.314

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АРЕНТИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА

*Сванидзе Л. М., Самедова Т. Г., Мушина Е. А.,
Гольдинг И. Р., Кренцель Б. А., Сироткин Н. М.,
Артемов А. К., Бондаренко Г. Н., Сладков А. М.,
Давыдов Б. Э.*

Ранее нами было показано [1], что при воздействии УФ-облучения на бензольный раствор $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ и фенилацетилена (ФА) образуется каталитическая система, активная в полимеризации ФА.

Для выяснения механизма фотоинициированной полимеризации алкинов под влиянием комплексов такого типа нами изучено влияние природы металла (Mo, Cr, W) и заместителей в ареновом (Ar) лиганде ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$, ClC_6H_5) на реакционную способность каталитического комплекса в реакции полимеризации ФА. Определено также влияние природы мономера на активность $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ в реакции полимеризации. Для этого исследована полимеризация *n*-метил-, *n*-нитрофенилацетилена и диэтинилбензола.

Арентикарбонильные комплексы синтезировали взаимодействием соответствующих углеводородов и $\text{Me}(\text{CO})_6$ (в присутствии диглима для $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и в ароматических соединениях для $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ [2, 3]). Выделенный после отгонки в вакууме непрореагировавшего ароматического соединения и добавок твердый кристаллический остаток сублимировали в высоком вакууме при $60-75^\circ$. Анализ чистоты полученных комплексов проводили масс-спектрометрически, методом газовой хроматографии и с помощью элементного анализа. Полимеризацию алкинов проводили по методике, описанной в работе [1]. Количество выделившегося CO при УФ-облучении определяли хроматографически на приборе ЛХМ-8М, используя колонку длиной 3 м, заполненную 2,4% сквалана, на алюмогеле при 30° и скорости потока газа-носителя (гелия) 60 мл/мин. В качестве стандарта использовали пропан. Детектором служил катарометр. Электронные спектры снимали на приборе «Specord UV VIS». Исследование ИК-спектров исходных комплексов и продуктов их взаимодействия с ФА проводили на спектрофотометре UR-20 фирмы «Цейсс».

На примере $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ определены основные кинетические параметры полимеризации ФА при концентрации $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, равной $1,5-7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ФА}] = 0,09-1,6$ моль/л в интервале температур $40-70^\circ$. Был установлен первый порядок реакции по ареновому комплексу и ФА (рис. 1, а). Энергия активации процесса 16 ккал/моль (рис. 1, б).