

3. Ф. З. Хайруллина, М. И. Бахитов, В. В. Жарков, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 3 – 4, Казанский химико-технол. ин-т, 1974, стр. 84.
 4. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, Синтез и физикохимия полимеров, вып. 9, «Наукова думка», 1971, стр. 25.
 5. А. Кирби, С. Уоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», 1971, стр. 92.
 6. Э. С. Багырова, Ю. Н. Гирфанова, Г. У. Замалетдинова, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 455.
 7. Синтез органических препаратов, Изд-во иностр. лит., под ред. Б. А. Казанского, 1953, стр. 492.
 8. А. Вайсбергер, Э. Проксауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 275.
 9. М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко, Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ, «Химия», 1971, стр. 209.
-

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ

*Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С.,
Коршак В. В.*

Известно, что при действии на ацетиленовые соединения комплексов переходных металлов происходят процессы полимеризации с раскрытием $C\equiv C$ -связи и образованием полиеновых структур и циклическая тримеризация с образованием ароматических соединений [1–3], например 1,3,5- и 1,2,4-замещенных бензолов. Литературные данные свидетельствуют о том, что при использовании катализической системы $Al(\text{изо}-C_4H_9)_3-TiCl_4$ образуются преимущественно производные бензола [4, 5], как это было показано на примере циклотримеризации фенилацетилена (ФА), причем наибольший выход ароматических соединений наблюдается при соотношении $Al : Ti = 2–4$ [6].

Цель настоящей работы – исследование структуры полифениленов (ПФ), полученных реакцией сополициклотримеризации *n*-диэтилbenзола (*n*-ДЭБ) и ФА на катализаторе $Al(\text{изо}-C_4H_9)_3-TiCl_4$, методом озонолиза и определение доли побочной реакции полиенизации в процессе полициклотримеризации. Известно, что скорость взаимодействия озона с двойными связями $C=C$ на несколько порядков превышает скорость взаимодействия с другими функциональными группами, что обеспечивает высокую селективность анализа двойных связей.

Полифенилены были получены по известной методике [7] при соотношении $Al : Ti = 3$. Исследования проводили на анализаторе двойных связей АДС-3, работающем по методу озонолиза. Навеску ПФ растворяли в CCl_4 и вводили в стеклянный реактор, заполненный CCl_4 , через который подавали с постоянной скоростью озонированный кислород. Реактор находился в термостате при 0° . Концентрацию озона также поддерживали постоянной. Предварительно была проведена градуировка прибора по стильбену. Озонолиз сопряженных двойных связей 1,4-дифенилбутадиена-1,3 проходит количественно.

Количество остаточных этинильных групп в ПФ было найдено на основе соотношения этинильных групп к фенильным по внутреннему стандарту ИК-спектров.

Результаты исследования ПФ приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с увеличением доли ФА в исходной смеси закономерно уменьшается количество остаточных этинильных групп в ПФ до нуля, т. е. возрастает завершенность реакции по этинильным группам. Количество двойных связей несколько колеблется от 0,15 до 0,36 моля на 1 моль ПФ и не зависит от соотношения исходных мономеров. Селективность процесса полиенизации составляет 2–4%, т. е. основным про-

цессом в данном случае является процесс полициклотримеризации ацетиленовых соединений.

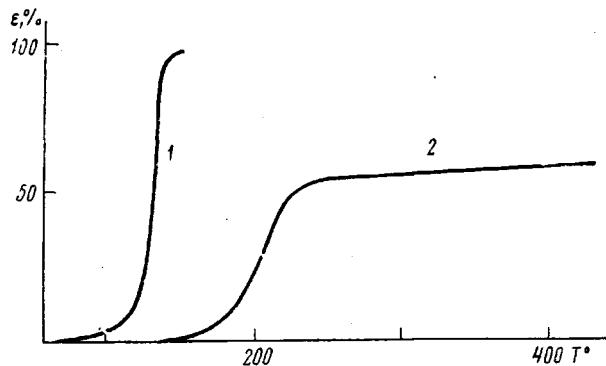
В ИК-спектре ПФ имеются полосы поглощения 3030, 1510, 1460, 870, 830 см^{-1} , типичные для ароматических соединений, причем две последние характерны для трехзамещенных бензольных ядер. Наблюдается также полоса поглощения при 3300 см^{-1} , характерная для $=\text{C}-\text{H}$ -групп. Очень малая интенсивность полосы при 960 см^{-1} , характерной для концевой двойной связи, а также полосы 1625 см^{-1} , характерной для двойной связи, сопряженной с фенилом [8], указывает на малую долю линейной полимеризации.

Характеристика полифениленов

Мольное соотношение <i>n</i> -ДЭБ : ФА в исходной смеси	Количество групп $\text{C}\equiv\text{CH}$ на 1 г исходной смеси $n \times 10^3$, моль/г	Выход полимера, %	<i>M</i> *	Количество групп $\text{C}\equiv\text{CH}$ в ПФ		Количество двойных связей в ПФ		Селективность реакции, %	
				моль/г · 10^4	моль/ /моль	моль/г · 10^4	моль/ /моль	полициклотримеризации	полиенализации
1 : 1,5	1,25	65	1440	13,1	1,89	2,15	0,31	96,85	3,15
1 : 1,75	1,23	74	1650	8,6	1,42	2,15	0,36	97,39	2,61
1 : 2	1,21	82	—	7,0	—	3,53	—	96,18	3,82
1 : 3	1,15	78	—	0	—	2,57	—	97,14	2,86
1 : 4	1,12	60	960	0	0	1,53	0,15	97,72	2,28

* Определена абуллиоскопически в бензоле.

Эти же данные подтверждаются термомеханическими кривыми полимеров. Полимер, полученный из *n*-ДЭБ и ФА при мольном соотношении 1 : 1,5 (рисунок, кривая 2), проявляет термореактивный характер за счет



Термомеханические кривые полифениленов, полученных при мольном соотношении *n*-ДЭБ и ФА 1 : 4 (1), 1 : 1,5 (2)

остаточных этинильных групп. При мольном соотношении *n*-ДЭБ и ФА 1 : 4 (кривая 1) полимер не имеет этинильных групп и обладает термопластичностью. Его двойные связи вследствие их малого количества не оказывают влияние на свойства ПФ.

Таким образом, полициклотримеризация ацетиленовых углеводородов на катализитической системе $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ является высокоселективным процессом; реакция полиенализации идет очень незначительно, и полиеновые участки практически не оказывают влияния на структуру и свойства ПФ.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Chini, G. De Venuto, T. Salvatore, M. De Molde, Chimica e industria, 46, 1049, 1964.
2. Англ. пат. 973. 934, 1964.
3. Ф. К. Шмидт, В. Т. Липовиц, В. К. Калечич, Кинетика и катализ, 11, 251, 1970.
4. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, 32, 653, 1962.
5. В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. С. Колесов, В. В. Гаевленко, В. В. Коршак, Ж. органич. химии, 9, 777, 1975.
6. A. F. Donda, E. Cervone, M. A. Biancifiori, Recueil trav. chim., 81, 585, 1962.
7. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., Б14, 886, 1972.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 63.

УДК 541.64:541.123.22

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Афоньшин Г. И.,
Бражкина С. Н.

Одной из основных тенденций в совершенствовании технологии полимеризации акриламида в водных растворах является увеличение его концентрации в реакционной смеси. Однако несмотря на то, что в последнее время появляется все больше работ, в которых предлагаются различные варианты полимеризации акриламида в концентрированных растворах, закономерности этого процесса, имеющего ряд особенностей по сравнению с полимеризацией в разбавленных растворах, практически не изучены. Данная работа посвящена исследованию кинетики полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах.

Известно [1], что увеличение концентрации акриламида в воде выше 10–15 вес.% приводит к образованию нерастворимого в воде (из-за частичных сшивок) полиакриламида (ПАА). Как показано в работах [2, 3], структурирование ПАА связано главным образом с протеканием побочной межмолекулярной реакции образования вторично-амидных группировок, которые в слабощелочной среде легко распадаются [4]. Это позволяет синтезировать водорастворимый ПАА в высококонцентрированных растворах при добавлении в них щелочей или амиака [2, 5]. Вместе с тем наличие в полимеризационной системе щелочей или амиака может оказать влияние на протекание полимеризации, изменяя константы скорости элементарных реакций процесса, и привести к ряду побочных реакций, что должно отразиться на макрокинетике и молекулярной массе ПАА.

Так, при сравнении полимеризации акриламида в 10%-ных водных растворах, инициируемой персульфатом калия (ПСК), в присутствии гидроокиси натрия и без нее нами было замечено, что в щелочной среде скорость полимеризации несколько больше, а характеристическая вязкость ПАА значительно ниже, чем при полимеризации в нейтральной среде. Эти результаты можно было бы объяснить тем, что в присутствии щелочи не происходит сшивания полимера, в то время как в воде образуется частично спищий ПАА с большей молекулярной массой [3]. Однако при обработке щелочью характеристическая вязкость полимера, по-