

троль реакции вели по количеству непрореагированного алкоголята, определяемому титрованием проб реакционной смеси спиртовым раствором HCl. После завершения процесса частично отгоняли в вакууме диглим и охлажденную реакционную массу выливали в избыток этанола. Выпавший полимер многократно промывали этанолом, водой и переосаждали из раствора в бензоле ацетоном. Выход полимера 70–80%.

Кабардино-балкарский государственный  
университет  
Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
4 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. N. Alexander, C. R. Desper, P. L. Sagalyn, N. S. Schneider, *Macromolecules*, **10**, 721, 1977.
2. Г. Оллок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», 1976.

УДК 541.64:547.315

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ НА АНИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Зализная Н.Ф., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э.,  
Кубасова Н.А.

В наших работах [1–4], посвященных изучению анионной полимеризации фенилацетилена (ФА), было показано, что процесс завершается при неполной конверсии мономера.

Мы высказали предположение, что этот факт обусловлен специфическим для полисопряженных систем полимер-мономерным взаимодействием. Подробному изучению этого явления и посвящено настоящее сообщение.

Известно, что неполная конверсия виниловых мономеров при анионной полимеризации, протекающей по типу «живущих» центров, может быть обусловлена либо наличием в системе полимеризационно-деполимеризационного равновесия, либо протеканием реакций, приводящих к гибели активных центров. Однако приведенные ниже данные свидетельствуют о том, что ни один из этих факторов не является причиной неполной конверсии ФА при анионной полимеризации. Изучение зависимости конверсии ФА от температуры (рис. 1) показывает, что при повышении температуры от 10 до 100° предельный выход ПФА увеличивается от 50 до 90%, что указывает на отсутствие в исследуемом интервале температур полимеризационно-деполимеризационного равновесия.

В изученном нами процессе не имеет места гибель активных центров. Действительно, по завершении полимеризации мономера присутствующий в реакционной среде макроион может вновь инициировать полимеризацию ФА и других мономеров, в частности акрилонитрила (АН). О присоединении вновь добавленной порции ФА судили как по увеличению выхода полимера, так и по убыли мономера, используя метод ГЖХ. Введение новой порции ФА приводило к возобновлению процесса, что убедительно подтверждало отсутствие дезактивации активных центров. Добавление АН в реакционную смесь после завершения процесса полимеризации ФА также вызывает полимеризацию АН с образованием блок-сополимера ФА–АН. Об образовании сополимера ФА–АН судили по ИК-спектрам продукта, тщательно отмытого от гомополимеров различными растворителями (рис. 2).

В ИК-спектре сополимера в области 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями СН-групп ароматического

кольца, полосы 755 и  $700\text{ см}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний С—Н-связей монозамещенного бензольного кольца, а в области  $1600\text{ см}^{-1}$  полоса валентных колебаний сопряженных двойных связей цепочки полимера. Характерен значительный фон поглощения во всей области спектра. Вышеуказанные подтверждают присутствие структурных элементов полифенилацетилена.

Полосы 1450, 1360, 1250 и  $1070\text{ см}^{-1}$  связаны с присутствием СН- и  $\text{CH}_2$ -групп звеньев ПАН. В области валентных колебаний С=N-связи присутствует основная полоса  $2240\text{ см}^{-1}$  с сателлитом на  $2200\text{ см}^{-1}$ . Подобный сателлит наблюдался в ИК-спектрах термолизованного ПАН и

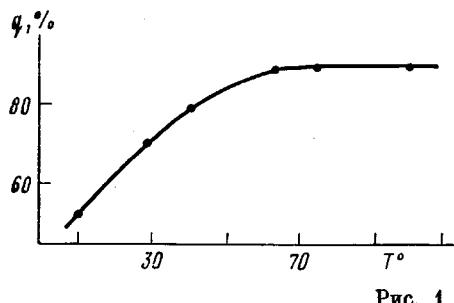


Рис. 1. Зависимость конверсии ФА от температуры

Рис. 2. ИК-спектры сополимера ФА-АН (1) и механической смеси ПФА-ПАН (2)

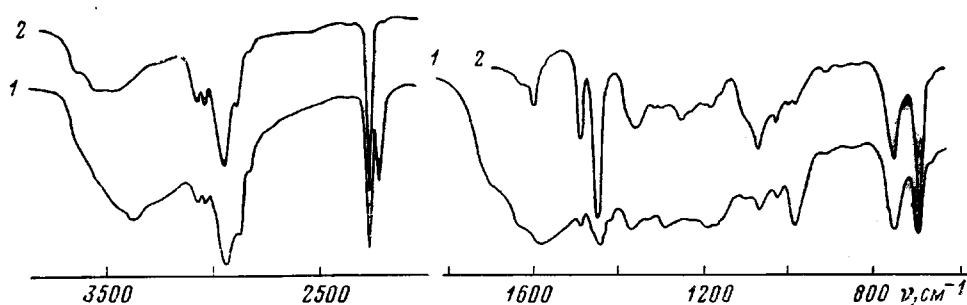


Рис. 2

объяснялся сопряжением С=N-связей с полиеновой цепочкой полимера и наличием водородных связей типа  $\text{C}=\text{N}-\dots-\text{NH}-\text{C}=$  [3].

В случае сополимера ФА — АН объяснить появление сателлита аналогичными причинами, по-видимому, вряд ли возможно. Тем не менее в спектрах сополимера ФА — АН всегда присутствует сателлит на  $2200\text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектре механической смеси гомополимеров ПАН и ПФА такой сателлит отсутствует.

Однако несмотря на отсутствие полимеризационно-деполимеризационного равновесия и наличие в реакционной среде мономера и активных центров, способных инициировать полимеризацию, реакция протекает не до конца. Мы предположили, что фактором, препятствующим протеканию процесса, является присутствие в реакционной смеси значительного количества (70–90%) полимера, образовавшегося при полимеризации. Действительно, предварительное введение в исходную реакционную смесь ПФА приводит к снижению конверсии мономера, причем с увеличением концентрации заранее введенного полимера происходит уменьшение конверсии ФА. Так, если в реакционную смесь ввести 30% ПФА (по отношению к имеющемуся ФА), конверсия мономера снижается от 70 до 55% (при 30°), а при введении 40% полимера, конверсия ФА не превышала 45%.

Эти данные дают основание говорить о полимер-мономерном взаимодействии, приводящем к дезактивации мономера. Поскольку полисопряженная система может выступать в качестве донора, а ФА является слабым акцептором, можно предположить, что рассматриваемое взаимодействие носит донорно-акцепторный характер.

Для выяснения природы полимер-мономерного взаимодействия были исследованы ЭПР- и УФ-спектры полимера, мономера и их смесей. Оказалось, что добавление ФА к ПФА сопровождается увеличением концентрации парамагнитных центров по сравнению с исходным полимером. При изменении мольного соотношения ПФА : ФА от 1 до 4 концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) увеличивается вдвое ( $3,6 \cdot 10^{18}$  ПМЦ/г) по сравнению с числом центров для ПФА ( $1,8 \cdot 10^{18}$  ПМЦ/г).

В УФ-спектре полимера (рис. 3) наблюдается широкая полоса с максимумом 315 нм и плечом 340 нм (мономер в этой области не поглощает). Хотя полосы переноса в спектре смеси мономер — полимер обнаружить не удалось, однако имеет место увеличение оптической плотности во всей области спектра по сравнению с оптической плотностью полимера.

Экспериментальные данные, полученные на основании УФ-спектров, и результаты ЭПР свидетельствуют о наличии донорно-акцепторного взаимодействия ФА и ПФА, результатом которого, по-видимому, обусловлена наблюдавшаяся дезактивация ФА. Указанное выше явление имеет место как в случае использования в качестве растворителя гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), так и его смеси с гептаном.

ФА получали из стирола по методике работы [5], сушили и дважды перегоняли над молекулярными ситами в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип.  $50^\circ/14$  тор,  $n_D^{20} 1,5485$ . Полимеризацию проводили при  $30^\circ$  и  $70^\circ$  в среде ГМФТА при концентрации  $\text{ФА} = 10^{-1}$  моль/л, инициатора  $- 10^{-2}$  моль/л. ГМФТА сушили над молекулярными ситами и непосредственно перед использованием трижды перегоняли в вакууме при т. кип.  $68-70^\circ/1$  тор на свежепрокаленные молекулярные сита марки 4 А,  $n_D^{20} 1,4582$ . Гептан чистили по обычной методике [6] и сушили над  $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20, образцы готовили в виде таблеток с КБг.

Для снятия УФ-спектров были приготовлены одинаковой концентрации растворы мономера и полимера в ГМФТА. Эти растворы являлись исходными для составления смесей ФА и ПФА с заданным соотношением компонентов. Отношение ПФА : ФА изменялось от 1 до 4. В каждом случае были сняты УФ-спектры растворов смесей ПФА и ФА и спектр раствора полимера. В обоих случаях концентрация ПФА была одинаковой.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord».

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
4 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Зализная, Сб. работ молодых ученых ИНХС им. А. В. Топчиева, АН СССР, «Наука», 1973, стр. 308.
2. М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Н. А. Кубасов, ВИНТИ, Деп. № 1187-75, 1975.
3. Б. Э. Давыдов, М. А. Гайдерих, Н. Ф. Зализная, В. С. Минаева, Высокомолек. соед., A18, 1264, 1976.
4. Н. Ф. Зализная, М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Тбилиси, 1975, стр. 410.
5. Н. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1966.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Ж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1959.

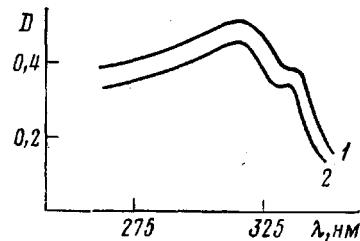


Рис. 3. Электронные спектры поглощения смеси ПФА – ФА (1) и ПФА (2)