

12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Штольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 200.
13. Гольденберг А. Л. Определение $-\text{CH}_2$ -групп в сополимерах этилена с α -олефинами. — Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, вып. 3, с. 510—515.
14. Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т., Осипов Е. А. Исследование влияния молекулярного веса и полидисперсности ПЭВП на процесс привитой сополимеризации с акрилонитрилом. — Докл. АН АзербССР, 1974, т. 30, № 6, с. 50.
15. Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т. Механизм радикальной привитой сополимеризации акрилонитрила с полиолефинами. — Азерб. химич. ж., 1975, № 6, с. 107.
16. Hawkins W. L., Hansen R. H., Matreyek W., Winslow F. H. The effect of Carbon Black on Thermal Antioxydants for Polyethylene. — J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 1, p. 37.
17. Ки Б. Дифференциальный термический анализ. — В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Наука, 1966, с. 332.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Бе-
лорусского государственного университета
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:543.544:547.538.241

СИНТЕЗ И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*Кольцова Л. С., Кузасев А. И., Чайсер М. Г.,
Черкашин М. И.*

Новый импульс исследованию процессов полимеризации соединений ацетиленового ряда и структуры образующихся продуктов дала обнаруженная недавно возможность синтеза на основе полиацетилены (поливинилена) высокопроводящих пленок [1]. В то время как полиацетилен представляет собой неплавкий, нерастворимый, легко окисляющийся продукт, полимеризация арилацетиленов под действием различных типов инициаторов приводит обычно к растворимым полимерам низкой ММ [2]. Вопрос о том, является ли низкая ММ полиарилацетиленов следствием инактивации реакционного центра в процессе роста цепи вследствие делокализации неспаренного электрона (заряда) растущего макрорадикала по цепи сопряжения [3] или обрыва и ограничения цепей [4, 5], — один из кардинальных в химии полисопряженных систем. В этой связи значительный интерес представляют сообщения о синтезе сравнительно высокомолекулярных растворимых полиарилацетиленов (полиарилвиниленов), наиболее изученными из которых является полифенилацетилен (ПФА). ММ полученных ранее ПФА не превышала 5000 [2]. Недавно на каталитических системах $\text{WCl}_6 : \text{H}_2\text{O}$ [6] и $\text{WCl}_6 : \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ [7] получены ПФА с $M_n = 15\,400$ и $21\,000$ соответственно (в работе [8] сообщено о синтезе ПФА под действием $\text{WCl}_6 : \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ с $M_n = 12\,500$).

Цель настоящей работы — изучение методом ГПХ полифенилацетиленов, полученных полимеризацией фенилацетилена (ФА) под действием гетерогенной каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ и гомогенного катализатора WCl_6 .

ФА марки х.ч. после удаления примеси стирола по реакции с бромом в растворе хлороформа [9] сушили безводным CaCl_2 и перегоняли над CaH_2 , т. кип. $37,5^\circ / 2000$ Па, чистота (по данным ГЖХ) более 99,9%.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ перегоняли в вакууме (т. кип. $76^\circ / 400$ Па) и хранили, как и $\alpha\text{-TiCl}_3$, в запаянной ампуле под аргоном.

WCl_6 очищали возгонкой содержащихся в нем окислов под вакуумом при $190-200^\circ$.

Бензол марки х.ч. сушили и перегоняли над металлическим натрием.

Заполнение и дозировку жидких компонентов реакционной смеси проводили калиброванными стеклянными пипетками с оттянутыми концами в атмосфере аргона. TiCl_3 вносили в реактор через стеклянный тройник в противотоке аргона.

Полимеризацию ФА под действием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ проводили в продутых аргоном термостатируемых стеклянных реакторах с магнитным перемешиванием при 70° . В реактор помещали TiCl_3 , бензол и раствор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ в бензole и после вытравления комплекса в течение 30 мин при 70° добавляли ФА. Через 6 ч после добавления ФА реакционную смесь высаживали в 10-кратный по объему избыток $\text{CH}_3\text{OH} : \text{HCl} = 5 : 1$, отделяли выпавший полимер, растворяли его в бензole, раствор промывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора при действии AgNO_3 и высаживали полимер в 10-кратный по объему избыток метанола. Низкомолекулярную фракцию выделяли упариванием фильтрата. По данным ГПХ, она в основном (>95 вес.%) состояла из трифенилбензола. Конверсию ФА определяли по суммарному весу твердого остатка из фильтрата и полимера после их дополнительного

Таблица 1

Условия полимеризации и параметры ММР полифенилацетиленов, полученных под действием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$

Опыт, №	Шифр образца	ФА, г	$[\text{TiCl}_3] \cdot 10^2$, моль/л	Мольное соотношение $\text{Al} : \text{Ti}$	Конверсия ФА, %	Выход ПФА, %	Параметры ММР				
							$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
1	ПФА-1	2,2	2	6 : 1	89	25	4,9	9,1	15,5	1,86	1,70
2	ПФА-2	3,0	4	3 : 1	—	60	6,7	45,4	100	6,80	2,40
3	ПФА-3	3,0	4	3 : 1	—	60	6,4	23,7	60,2	3,70	2,50
4	ПФА-4	3,4	8	1,5 : 1	74	6	3,7	30,5	—	8,25	—
5	ПФА-5	1,8	24	0,5 : 1	72	0	Трифенилбензол ($>99\%$)				

высушивания в вакууме при 50° . Исходная концентрация ФА 1,5 моль/л, исходные концентрации компонентов катализатора, конверсия ФА и выход полимера приведены в табл. 1.

Полимеризацию ФА под действием WCl_6 проводили в запаянной под вакуумом (~0,13 Па) ампуле в растворе бензола при 30° и концентрации ФА (загрузка 2 г) и катализатора соответственно 1,0 и $5,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. К ампуле с боковым отводом с перетяжкой и бойком припаивали ампулу с разбавляемой перегородкой, в которой находился дегазованный под вакуумом раствор WCl_6 в бензоле. Центральную ампулу после дегазации под вакуумом помещенных в нее ФА и бензола запаивали, содержимое замораживали жидким азотом и, разбив бойком перегородку, переливали раствор катализатора в раствор ФА. Смесь замораживали, отпаивали боковой отвод и после размораживания и встраивания ампулы помещали в терmostat. Через 3 ч после этого ампулу вскрывали, добавляли 1–2 мл смеси $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_4\text{OH} = 2 : 1$, содержимое переносили в капельную воронку, разбавляли 6-кратным по объему количеством бензола и высаживали в 10-кратный по объему избыток метанола. Выход полимера составлял 55%. Остаток после упаривания фильтрата не содержал продуктов полимеризации и состоял, по-видимому, из продуктов разложения катализатора.

ММР и величину ММ продуктов полимеризации ФА определяли на жидкостном гель-хроматографе ГПХ-200 фирмы «Уотерс» со стирогелевыми колонками пористостью 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ см или $3 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ см. Растворитель (ТГФ) подавали со скоростью 1 мл/мин, температурой 25° . Методика калибровки колонок с помощью полистироловых стандартов и расчет параметров ММР с учетом приборного уширения на ЭВМ описана ранее [10].

Как видно из табл. 1 и рис. 1, состав продуктов полимеризации ФА зависит от мольного соотношения компонентов циглеровского катализатора. При всех использованных соотношениях $\text{Al} : \text{Ti}$ одним из продуктов реакции является циклический тример – трифенилбензол, что отмечалось и ранее [11]. При соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 0,5 : 1$ трифенилбензол является единственным продуктом реакции, его выход (по данным ГПХ) составляет $>99\%$ от веса суммарного продукта. При соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 6 : 1$, в отличие от других соотношений компонентов комплекса, наряду с растворимым в бензоле желтым ПФА образуется и нерастворимый ПФА темно-красного цвета. Об образовании нерастворимого ПФА в аналогичных условиях сообщено в работе [11].

Тот факт, что образцы ПФА, полученные в различных синтезах при одинаковых условиях (табл. 1, опыты 2, 3), различаются по ММ и параметрам ММР, свидетельствует о сложности протекающих при циглеров-

ском катализе процессов и о влиянии значительного количества факторов на структуру и свойства получаемых продуктов [2].

В то время как при соотношении $Al : Ti = 6 : 1$ образуется ПФА со сравнительно узким ММР и невысокими значениями \bar{M}_w и \bar{M}_z , при соотношениях $Al : Ti = 3 : 1$ и $1,5 : 1$ получены полимеры с широким ММР и высокими значениями \bar{M}_w и \bar{M}_z (табл. 1, рис. 1). Высокие значения \bar{M}_w и \bar{M}_z

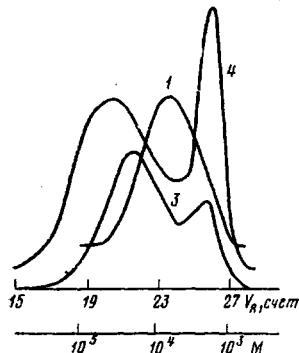


Рис. 1

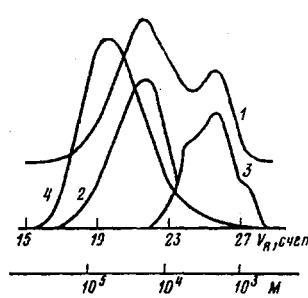


Рис. 2

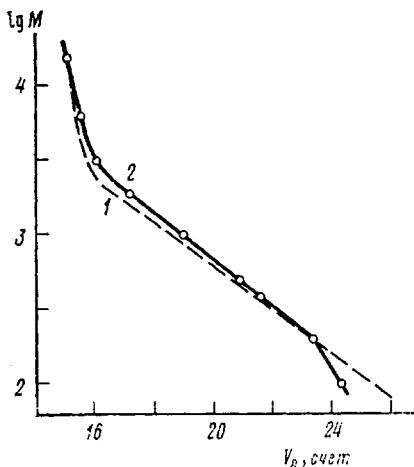


Рис. 3

Рис. 1. Хроматограммы ПФА, полученных на катализической системе $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Хроматограммы ПФА, полученных на катализаторах $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$ и WCl_6 . Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Рис. 3. Зависимость между $lg M$ и объемом удерживания V_r в единицах счета (один счет равен 5 мл) для ПС (1) и ПФА (2)

свидетельствуют о возможности выделения высокомолекулярных фракций из продуктов полимеризации. Действительно, при высаживании 1%-ного раствора в ТГФ образца ПФА-3 в равное по объему количество метанола имеет место хорошее разделение низкомолекулярной (ПФА-3-нм) и высокомолекулярной фракции (ПФА-3-вм). Первая выделена упариванием маточного раствора, вторая выпадала при высаживании в осадок. Весовое соотношение ПФА-3-вм : ПФА-3-нм = 6,1 : 3,9. Хроматограммы и параметры ММР этих фракций представлены рис. 2 и в табл. 2.

При полимеризации ФА на WCl_6 нами получен ПФА с более высоким значением ММ (табл. 2, рис. 2), чем отмечено в работах [6–8]. Справедливость использования полистирольной калибровки для обсчета гель-хроматограмм ПФА подтверждается данными рис. 3, на котором приведены зависимости объемов удерживания олигостиролов [12] и олигофенилацетиленов, полученных препаративным фракционированием аналогично описанному в работе [5]. Как видно из рис. 3, несущественные различия в ходе кривых наблюдаются лишь в области низких ММ до 10^3 ; в области более высоких ММ эти различия исчезают.

Таким образом, полимеризация ФА не только под действием такого сравнительно недавно введенного в практику синтеза полиацетиленов катализатора, как WCl_6 , но и в присутствии традиционного катализатора Циглера — Натта может приводить к ПФА весьма высокой ММ. Описанные в настоящей работе ПФА имеют наиболее высокие значения ММ из известных в настоящее время. По-видимому, бытующая точка зрения о невысоких значениях ММ полифенилацетиленов, получаемых на катализаторах

Таблица 2

Параметры ММР полифенилацетиленов

Опыт, №	Шифр образца	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
1	ПФА-3	6,4	23,7	60,2	3,70	2,50
2	ПФА-3-вм	28,5	46,4	78,0	1,62	1,70
3	ПФА-3-нм	1,8	3,5	6,0	1,35	1,70
4	ПФА (WCl_6)	25,1	72,1	129,0	2,87	1,79

Циглера — Натта, базируется прежде всего на данных измерения \bar{M}_n , низких для суммарных продуктов полимеризации ФА в этих условиях. Использование метода ГПХ позволило зафиксировать наличие в суммарном продукте полимеризации ФА высокомолекулярных фракций, которые могут быть выделены в соответствующих условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shirakawa H., Ikeda S. Organic Polymer Metals. Polyacetylene Derivatives with High Conductivity.— Kobunshi, High Polymer, 1979, v. 28, N 8, p. 569.
2. Чайсер М. Г., Родионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. Полимеризация ацетиленов. Структура и электрофизические свойства поливиниленов.— Успехи химии, 1976, т. 45, № 4, с. 695.
3. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 23.
4. Кияшкина Ж. С., Помогайло А. Д., Кузнецов А. И., Лагодзинская Г. В. Дьячковский Ф. С. Гомогенная полимеризация фенилацетиlena под влиянием $MoCl_5$.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1796.
5. Кольцова Л. С., Кузнецов А. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. Об ограничении роста цепи при радикальной полимеризации 2-метил-5-этинилпиридина.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 163.
6. Masuda T., Hasegawa K., Higashimura T. Polymerization of Phenylacetylenes. I. Polymerization of Phenylacetylenes Catalyzed by WCl_6 and $MoCl_5$.— Macromolecules, 1974, v. 7, N6, p. 728.
7. Пат. 51-37312 (Япония). 1977.
8. Masuda T., Thieu K. Q., Sasaki N., Higashimura T. Polymerization of Phenylacetylenes 4. Effects of Tetraphenylin and Initiation Mechanism in the WCl_6 Catalyzed Polymerization.— Macromolecules, 1976, v. 9, N4, p. 661.
9. Петров А. А. О порядке присоединения брома, бромистого водорода и алкилтиобромитов к аллил-метил-ацетилену (гексен-1-ин-4).— Ж. общ. химии, 1956, т. 26, № 12, с. 3319.
10. Кузнецов А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. Гель-проникающая хроматография олигомеров этилена.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1327.
11. Берлин А. А., Черкашин М. И., Асеев Ю. Г., Щербакова И. М. Полимеры с системой сопряжения. Полимеризация фенилацетиlena на катализаторе $(C_2H_5)_3Al - TiCl_3$.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1773.
12. Кузнецов А. И. Определение абсолютных значений молекулярных масс олигомеров стирола и оксиэтилена методом гель-проникающей хроматографии.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1980