

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ ЦИАНАЦЕТИЛЕНА

*Южакова О. А., Исаков И. В., Герасимов Г. Н.,
Абкин А. Д.*

Исследована твердофазная полимеризация цианацетиlena под действием γ - и УФ-излучений. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии структуру полимера, полученного при обоих видах инициирования при $\sim 0^\circ$, можно представить формулой $\left[-\text{CH}=\text{C}- \right]_n$. При термической обработке радиационного полицианацетиленена, а также в ходе низкотемпературной фотополимеризации цианацетиленена в полимере возникают участки цепи, которым можно приписать структуру циклооктатриенов или циклогептатриенов. Пиролиз полимеров сопровождается сшиванием по связям $\text{C}=\text{C}$, а также отрывом атомов водорода и нитрильных групп.

Термически обработанные полимеры цианацетиленена (ЦА) и акрилонитрила обладают ценными свойствами: термостойкостью, проводимостью, способностью ингибировать окисление и катализировать дегидрирование. Однако, несмотря на большой интерес, проявляемый к этим полимерам, до настоящего времени не было данных, строго доказывающих их структуру.

В настоящей работе впервые проведена твердофазная полимеризация ЦА под действием УФ- и γ -излучений; полученные полимеры обработаны термически, а структура полимеров исследована методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

На рис. 1 представлена кристаллическая структура ЦА. Указанные расстояния между атомами рассчитаны на основании данных работы [1]. Как видно из рисунка, эти расстояния достаточно малы для протекания процессов с раскрытием связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ мономера. Какие из этих возможностей реализуются на самом деле, показал анализ продуктов полимеризации ЦА.

Под действием γ -излучения при температурах, близких к температуре жидкого азота, полимеризация идет очень медленно, о чем свидетельствует незначительное потемнение образца и слабое поглощение в области 500–300 нм. При разогревании наблюдается быстрое почернение, вызванное образованием продуктов постполимеризации. Выход полимера при дозе 15 Мрад и при температурах облучения -196 , -78 и 0° равен ~ 3 , ~ 9 и 15% соответственно. Характерно, что при облучении жидкого мономера при 30° выход полимера в 2,5 раза меньше, чем при облучении твердого ЦА при 0° . Это свидетельствует о том, что в кристалле условия протекания полимеризации более благоприятны, чем в жидкости.

Полимеризация твердого ЦА сопровождается разрушением исходного кристалла и даже при больших дозах облучения приводит к конверсиям лишь $\sim 50\%$. Радиационный полимер ЦА представляет собой черный аморфный порошок, лишь в незначительной мере растворимый в ДМСО и еще в меньшей степени растворимый в ацетоне. Растворы низкомолекулярных фракций окрашены в синий или сине-фиолетовый цвета. Образец полимера, полученного полимеризацией в твердой фазе, не имеет сколько-нибудь выраженного максимума поглощения в УФ- и видимой части спектра. Спектр поглощения образца характеризуется ниспадающей в сторону длинных волн кривой, причем поглощение наблюдается и в области

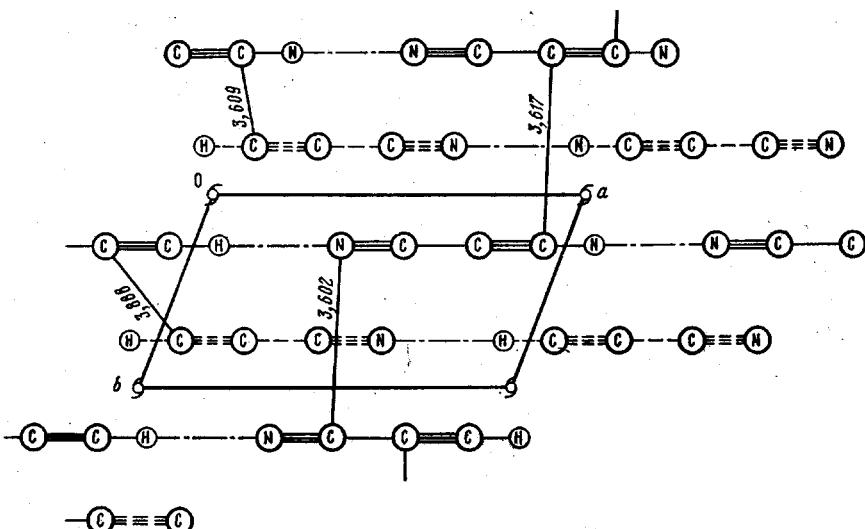
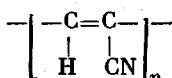


Рис. 1. Проекция структуры ЦА по оси *c*

за 1000 нм. Пленки же, полученные из ДМСО и ацетонового экстрактов полимера, имеют максимумы поглощения в области 570–630 и в области 530–570 нм соответственно. Положение этих максимумов зависит от условий полимеризации. При этом в одном и том же опыте фракция, растворимая в ацетоне, поглощает в более коротковолновой области (на ~30 нм) по сравнению с фракцией, растворимой в ДМСО. Поскольку нами было найдено, что ИК-спектры полимера и его растворимой фракции практически не отличаются, по данным УФ-спектроскопии можно считать, что в полимере имеется набор цепей различной длины. В ИК-спектрах полимеров (рис. 2, б), одинаковых независимо от того, получены ли эти полимеры при 0° в ходе полимеризации или в результате постполимеризации ЦА, облученного при –196°, отсутствуют полосы в области 1500–1700 см⁻¹, характерные для валентных колебаний C=C полицианацетилена (ПЦА) с транс-расположенными заместителями [2]. В спектре ПМР ДМСО-экстракта полимера (рис. 3, а) наблюдается широкий сигнал ($\delta=7,5$ м.д.) от протонов при ненасыщенных атомах углерода. В спектре ЯМР ¹³C имеются уширенные сигналы в области 112–116 м.д., характерные для атомов углерода нитрильных групп и ненасыщенных атомов углерода в α -положении к CN-группам, и сигналы в области 140 м.д. от ненасыщенных атомов углерода в β -положении к нитрильным группам. Уширение сигналов должно быть связано с жесткостью полимерной цепи, обусловленной сопряжением. Итак, судя по ИК- и ЯМР-спектрам, структуру полимера можно представить в виде цепи сопряженных связей C=C с *cis*-расположенными заместителями



Отсутствие в спектрах ЯМР ¹³C сигналов в области 150 м.д., характерной для атомов углерода групп C=N, свидетельствует о том, что нитрильная группа не участвует в процессе полимеризации ЦА. Одной из причин этого может быть более высокая энергия связи в группе C≡N по сравнению с группой C=C.

Под действием γ -облучения наряду с полимером образуются небольшие количества тримера и тетрамера ЦА, возможность возникновения которых обусловлена структурой кристаллической решетки ЦА. Тример ЦА представляет собой 1,3,5-трицианбензол, в спектре ПМР его ДМСО-раствора (рис. 3, б) наблюдается сигнал в области 8,9 м.д. (в растворе ацетона $\delta=8,55$ м.д.). Тетramer — циклооктатетраен, в котором заместители распо-

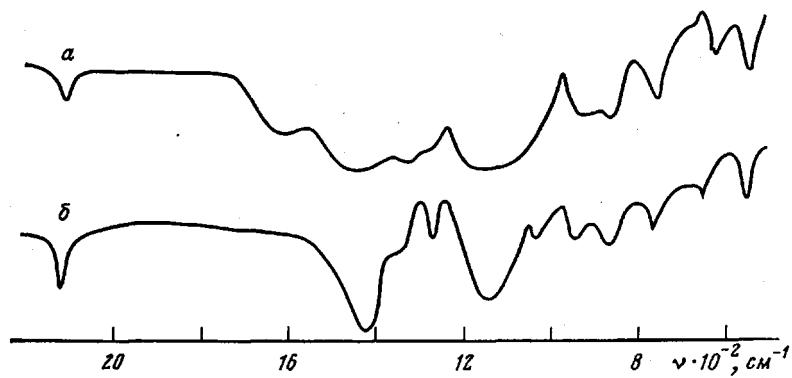


Рис. 2. ИК-спектры полимеров ЦА: *б* – полимер получен твердофазной полимеризацией ЦА под действием γ -излучения, *а* – термически обработанный радиационный полимер ЦА

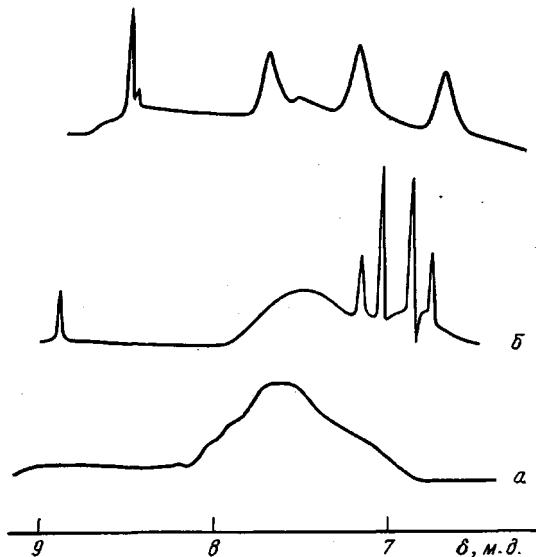
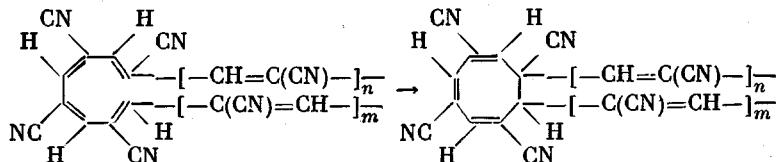


Рис. 3. Спектр ПМР экстрактов полимеров ЦА (в *d₆*-ДМСО): *а* – ДМСО-экстракт радиационного полимера ЦА, отмытого ацетоном; *б* – ацетоновый экстракт радиационного полимера ЦА; *в* – ДМСО-экстракт термически обработанного и отмытого ацетоном радиационного полимера ЦА

ложены так, что два атома водорода находятся по соседству. В спектре ПМР этого соединения имеется квартет ($\delta=6,8$ м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия ($\gamma=12$ Гц), характерной для циклооктатетраена (рис. 3, *б*). Тример и тетрамер ЦА были обнаружены во фракции полимера, растворимой в ацетоне.

Под действием УФ-излучения при 0° ЦА образует полимер, идентичный по ИК- и ПМР-спектрам радиационному полимеру. Полимеризация идет в тонком слое на поверхности кристалла. В отличие от γ -излучения УФ-излучение приводит к образованию полимера ЦА и при температуре жидкого азота. Однако при низких температурах (ниже -150°) полимеризация под действием света протекает с образованием полимера иной структуры. В его ИК-спектре появляется широкая полоса в области 1610 cm^{-1} , а в спектре ПМР ДМСО-экстрактов наблюдали на фоне широкой линии три сигнала всегда одинаковой интенсивности в областях 6,55, 7,10 и 7,65 м.д. Маловероятно, что эти сигналы обусловлены наличием в полимере одинаковых по длине участков цепи с различной пространственной структурой. Более вероятно предположение о том, что эти сигналы получены от неэквивалентных протонов одной структурной единицы. Возможно, полимеризация протекает через образование малостабильных участков полимерной цепи с *цикло*-положением двойных связей.

зей, которые, как известно [3], легко замыкаются в циклы. При этом сигналы в спектрах ПМР могут быть обусловлены тремя неэквивалентными протонами при ненасыщенных атомах углерода циклооктатетраена или циклогептатриена. Неэквивалентность протонов будет определяться как расположением нитрильных групп относительно атомов водорода, так и наличием в геминальном положении насыщенного или ненасыщенного углеродного атома. К сожалению, низкая концентрация полимера в растворе не позволяет однозначно интерпретировать слабые сигналы в области сильных полей на фоне сигналов от ДМСО. Слабые полосы в области 2900 см^{-1} в ИК-спектрах полимера трудно интерпретировать, поскольку они присутствуют во всех исследованных образцах. Наблюдаемые в спектре ПМР сигналы достаточно узкие, что может быть обусловлено большей подвижностью атомов в циклах, связанных с полимерной цепью насыщенными углеродными атомами



В отличие от тримера и тетрамера такой полимер нерастворим в ацетоне.

Реальность возникновения циклических структур в процессе фотохимической полимеризации подтверждается и тем, что те же структуры возникают и при термической обработке радиационного ПЦА.

В спектре ПМР ДМСО-экстракта термически обработанного радиационного полимера ЦА наблюдаются те же три сигнала в области 6,55, 7,10 и 7,65 м. д. (рис. 3, в). Это свидетельствует о том, что при нагревании полимера возникают те же возможности перестройки макромолекул, что и при низкотемпературном фотолизе ЦА. Вероятнее всего в этом случае также происходит циклизация с образованием частично насыщенных структур. Последние в результате термолиза подвергаются дальнейшему изменению, в частности, может идти ароматизация. При термолизе ПЦА с выходом до 2% (относительно веса полимера) образуется белое вещество, которое по ИК- и ПМР-спектрам, а также другим физическим характеристикам представляет собой 1,3,5-трицианбензол [4]. В значительно меньшем количестве образуется и другое ароматическое соединение, плохо растворимое в ацетоне. В его спектре ПМР, снятом в растворе ДМСО, наблюдается сигнал в области 8,4 м. д. (рис. 3, в).

Кроме процессов циклизации при нагревании сопряженного полимера безусловно должны идти также процессы спшивания. После термической обработки полимер в значительной степени теряет растворимость. Однако процессы спшивания не приводят к уменьшению степени сопряжения полимерных молекул, так как сопровождаются отрывом атомов водорода и нитрильных групп. Об этом свидетельствуют элементный анализ полимера и его высокая электрическая проводимость. Удельное сопротивление пиролизованного полимера ($\rho = 3,3 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) ниже по сравнению с исходным γ -полимером, для которого $\rho = 1,2 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Следует отметить, что структура нерастворимого полимера в этом случае близка к структуре полимерной фракции, растворимой в ДМСО, о чем можно судить по идентичности ИК-спектров этих образцов. В ИК-спектрах пиролизованного полимера, как и полимера, полученного при низкотемпературном фотолизе, появляется широкая полоса в области 1610 см^{-1} (рис. 2, а). Для пиролизованного полимера характерно смешение полосы нитрильной группы в область низких частот (до 2205 см^{-1}) и уменьшение интенсивности этой полосы. ДМСО-экстракт термически обработанного ПЦА окрашен в красно-коричневый цвет; пленка, полученная из экстракта, имеет максимум поглощения в области 530 нм. В спектре ЯМР ^{13}C ДМСО-экстракта (рис. 4) пиролизованного полимера также наблюдали широкие линии, обусловленные жесткостью полимерной цепи. На фоне этих линий имеются и узкие линии.

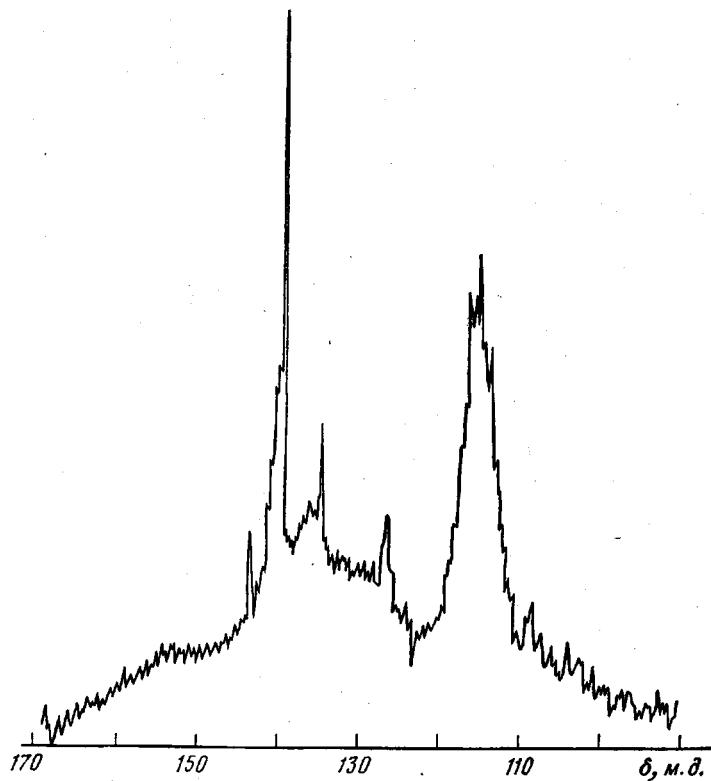
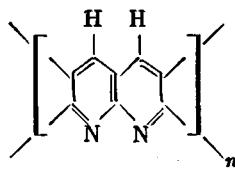


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C ДМСО-экстракта термически обработанного радиационного полимера ЦА

Одни из них (в области 140 м. д.) обусловлены присутствием в полимере трицианбензолов, остальные, возможно, наличием частично насыщенных циклических участков в полимерной цепи.

Принято считать [5, 6], что при пиролизе полимеров акрилонитрила и ЦА в реакцию вступают нитрильные группы и образуются гетероциклические структуры нафтиридинового типа



Однако судя по нашим данным, если такие реакции и имеют место, то вклад их невелик. В спектре ПМР полимера ЦА, содержащего участки цепи со структурой нафтиридинов, должен наблюдаться широкий сигнал в области 8–9, а в спектре ЯМР ^{13}C сигнал в области 150 м. д. Как видно из рис. 3, в и 4, интенсивности сигналов в этих областях весьма незначительны. Это и не удивительно, так как еще на примере взаимодействия бутадиена и различных нитрилов было показано [7], что образование пиридинового цикла в результате реакции конденсации при 400–500° идет весьма незначительно даже в присутствии катализатора, если нитрильная группа связана с алкилом или остатком ненасыщенного соединения.

Итак, пиролиз ПЦА представляет собой ряд сложных процессов, среди которых можно, однако, выделить и главные. Это процессы внутри- и межмолекулярного сшивания двойных связей $\text{C}=\text{C}$ с последующим отщеплением атомов или групп, приводящим к сохранению высокой степени ненасыщенности углеродных атомов.

ЦА синтезирован по методу работы [8]. Все опыты по полимеризации ЦА проводили в вакууме. Для выделения низкомолекулярных фракций полимер экстрагировали вначале ацетоном, а затем ДМСО. После экстракции растворители удаляли в вакууме при температуре не выше 40°. Образцы для снятия ИК- и УФ-спектров получали в вакуумных кюветах путем облучения цианасетиена, нанесенного на охлаждаемые оптические стекла. После облучения из кюветы удаляли охлаждающий агент, а непрореагировавший мономер откачивали в вакууме. УФ-спектры были сняты на спектрофотометре фирмы «Векман», ИК-спектры — на спектрометре «Perkin-Elmer-580». Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C снимали в растворах d_6 -ДМСО на спектрометрах высокого разрешения фирмы «Brucker» (90 и 270 МГц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shalcross F. V., Carpenter G. B. Acta Cryst., 1958, v. 11, № 2, p. 490.
2. Чухаджян Г. А., Калайджян А. Е., Назарян Э. М. Высокомолек. соед., Б, 1973, т. 15, № 9, с. 715.
3. Houben-Weyl. Metoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972, B, 1/5d, S. 219.
4. Skala V., Hlavaty J., Kuthau J. Collect. Czechosl. Chem., Commun., 1970, v. 35, № 1, p. 350.
5. Wallax I., Manassen J. J. Polymer Sci. A, 1969, v. 17, № 6, p. 1984.
6. Чухаджян Г. А., Калайджян А. Е., Петросян В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 1, с. 171.
7. Houben-Weyl. Metoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1970, B, 5/1c, S. 941.
8. Moureu M. Ch., Bougrand J. Ch. Ann. chimie, 1920, v. 14, № 9, p. 53.

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

Поступила в редакцию
28.VI.1982

STRUCTURE OF POLYMERS OF CYANACETYLENE

*Yuzhakova O. A., Isaakov I. V., Gerastmov G. N.,
Abkin A. D.*

Summary

The solid-phase polymerization of cyanacetylene under the action of γ - and UV-irradiation has been studied. According to the data of IR- and NMR-spectroscopy the structure of the polymer synthesized at $\sim 0^\circ$ can be presented as $-\text{[---CH}=\text{C}(\text{CN})\text{---]}_n-$. During thermal treatment of γ -polycyanacetylene and during low-temperature photopolymerization of cyanacetylene the chain fragments in the polymer appear having the structure of cyclooctatriene or cycloheptatriene. The pyrolysis of polymers is accompanied by crosslinking via C=C bonds and detachment of hydrogen atoms and nitrile groups.