

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
n-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$**

**Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Перепечкина Е. П.,
Батикъян Б. А., Кудрявцев Г. И., Черкашин М. И.**

Полимеризация ацетиленовых соединений под воздействием каталитических комплексов трифенилfosсфина и соединений никеля NiX_2 , где $\text{X} = \text{SCN}, \text{Cl}, \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2, \text{CO}$, приводит главным образом к получению линейных полиеновых структур [1].

При полимеризации фенилацетилена и гептина-1 на каталитическом комплексе $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$ не было обнаружено связи между скоростью реакции и выходом полимеров, с одной стороны, и полярностью и другими свойствами растворителей, с другой [2]. Кроме того, было показано, что метилэтилкетон (МЭК) является непригодным растворителем для полимеризации с используемым каталитическим комплексом.

В то же время в работах [3, 4] было определено, что одним из факторов, определяющих процесс анионной полимеризации фенилацетилена, является взаимодействие мономера с растворителем. Это взаимодействие, проявляющееся в образовании водородной связи, оценивалось по сдвигу полосы поглощения в ИК-спектре, обусловленной валентными колебаниями связи $\equiv\text{CH}$.

Настоящая работа посвящена изучению влияния растворителей на протекание полимеризации *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) на каталитическом комплексе $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$.

ДЭБ аналогично фенилацетилену является слабой C—H-кислотой. При анализе ИК-спектров ДЭБ в различных средах нами было обнаружено, что с увеличением полярности и основности растворителя сдвиг в длинноволновую область частоты валентных колебаний $\equiv\text{CH}$ ($\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$) возрастает (табл. 1). Как видно, переход от МЭК (более слабого основания) к амид-

Таблица 1

Смещение полосы валентных колебаний $\equiv\text{CH}$ ДЭБ под воздействием растворителей

Среда	$\nu_{\equiv\text{CH}}$	$\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$
КBr (таблетка)	3280	—
Бензол	3280	0
МЭК	3230	50
ДМФ	3200	80
ДМАА	3195	85
МП *	3190	90
ГМФТА **	3140	140

* МП — N-метилпирролидон.

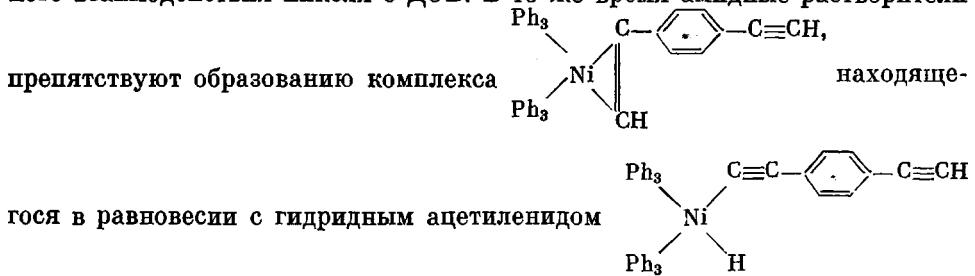
** ГМФТА — гексаметилфосфортриамид.

ным растворителям, приводящим к усилению водородной связи, вызывает большее смещение $\nu_{\equiv\text{CH}}$, что хорошо согласуется с соответствующим увеличением основности среды.

При проведении полимеризации ДЭБ в исследуемых растворителях в присутствии каталитической системы $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$ оказалось, что увеличение основности растворителя в значительной степени снижает скорость реакции и выход полимера за определенный промежуток времени (табл. 2).

Более высокая скорость полимеризации ДЭБ в бензole по сравнению с амидными растворителями определяется, вероятно, тем, что он играет

роль лиганда с π -донорными свойствами, увеличивая возможность дативного взаимодействия никеля с ДЭБ. В то же время амидные растворители



и являющимся активным центром полимеризации. Амидные растворители в этом случае проявляют свои конкурентные свойства, взаимодействуя с ДЭБ как с С—Н-кислотой. С увеличением полярности и усилением основности это взаимодействие возрастает, скорость реакции соответственно

Таблица 2

Результаты полимеризации ДЭБ в различных растворителях при 80° ([Ph_3P] : [$\text{Ni}(\text{AcAc})_2$] = 2; [ДЭБ] : [$\text{Ni}(\text{AcAc})_2$] = 250)

[ДЭБ]	Растворитель	Время, ч	Выход полимера, вес. %	$\eta_{\text{уд}}$ (ДМФ)
1,75	Бензол	5,0	79,4	0,04
1,75	ДМФ	5,0	75,6	0,04
1,75	ДМАА	5,0	71,0	0,03
1,75	МП	5,0	47,4	0,02
1,75	МЭК	1,25	73,5	0,08
1,5*	МЭК	1,5	84,5	0,10
1,75	МЭК : МП (1 : 1)	6,0	93,5	0,16
1,75	МЭК : МП (1 : 1)	2,5	83,2	0,03
1,75	МЭК : МП (1 : 2)	5,0	56,0	0,02

* ДЭБ : [$\text{Ni}(\text{AcAc})_2$] = 50.

уменьшается. МЭК, способный образовывать сильные координационные связи, в значительной степени ускоряет процесс полимеризации.

При анализе ИК-спектров поли-*n*-диэтилнилбензола (ПДЭБ) в исследуемых растворителях было определено, что смещение полосы $\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$ происходит на те же самые величины, что и в случае мономерного ДЭБ. Этот фактор указывает на проявление сольватации полиарилацетилена используемыми растворителями по свободным этинильным группам.

Сольватация растущей цепи полиарилацетилена растворителем, проявляющим основные свойства, позволяет достичь в ходе полимеризации более высокой ММ, сдвигая точку геля в более высокомолекулярную область.

Ниже приведена удельная вязкость полимеризационного раствора ДЭБ перед гелеобразованием в различных растворителях ([ДЭБ] = 1,75 моль/л).

Растворитель	бензол	МЭК	ДМФ	ДМАА	МП
Достигнутая $\eta_{\text{уд}}$	0,15	0,16	0,18	0,24	0,28

Таким образом, определено, что при полимеризации ДЭБ на катализитическом комплексе $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$ растворитель оказывает влияние на скорость реакции, выход полимера и способность к гелеобразованию.

ДЭБ возгоняли в вакууме (250–650 Па) при 100–110°, т. пл. 94–94,5°. Ph_3P марки ч., т. пл. 85°. $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, полученный взаимодействием ацетилацетона с уксусно-кислым никелем, дополнительно перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 230–233°. Амидные растворители марки х.ч. дополнительно сушили над гидридом кальция и перегоняли под вакуумом. Бензол марки х.ч. перегоняли над металлическим натрием и от-

бирали фракцию с т. кип. 80,2°. МЭК марки х.ч. сушили над молекулярными ситами. Полимеризацию осуществляли в трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и трубкой для ввода аргона. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2$ и Ph_3P вводили в растворенном виде в начале реакции. Удельную вязкость полимера определяли из 0,5%-ного разбавленного полимеризационного раствора при 20° с применением капиллярного вискозиметра Уббелоде. ИК-спектры мономера и полимера снимали на приборе «Specord-75 JR», концентрация ДЭБ 16 мол. %, концентрация ДЭБ 25 мол. %, толщина кюветы 0,027 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чайсер М. Г., Родионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. Успехи химии, 1976, № 4, с. 695.
2. Merwetter L. S., Leto M. F., Colthup E. C., Kennerly G. W. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 7, p. 3930.
3. Зализная Н. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1978.
4. Гендрих М. А., Давыдов Б. Э., Зализная Н. Ф., Кубасова Н. А. ВИНИТИ, 1187-75, 1975.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
18.III.1983

УДК 541.64 : 539.2 : 543.422.25

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ОРИЕНТАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

*Биэунок С. Н., Лукъянов А. Е., Свентицкий Е. Н.,
Царева С. В., Черкасов А. Н.*

Широкое применение методов ультрафильтрации в промышленной и лабораторной практике разделения жидких и газовых смесей определило повышенный интерес к изучению пористой структуры полимерных мембран [1, 2]. Использование структурно-чувствительных методов показало, что мембранны характеризуются высокой степенью ориентационного порядка, существенно влияющего на их механические и фильтрационные свойства [3-7].

В настоящей работе на основании анализа спектров ^1H -ЯМР (ПМР) воды, содержащейся в серийных ацетилцеллюлозных мембранах «Владипор» УАМ, проведено изучение их структурно-ориентационной упорядоченности.

Для наблюдения ориентационной зависимости спектров ПМР воды использовали специально изготовленное координатное устройство (рис. 1), которое позволяло исследовать единичную мембрану при различной ориентации относительно направления внешнего магнитного поля ($0 \leq \theta \leq 90^\circ$, $0 \leq \phi \leq 180^\circ$).

Были исследованы ультрафильтрационные мембранны «Владипор» серии УАМ толщиной 40, 100, 250 мкм, пропитанные дистиллированной водой. Спектры ЯМР регистрировали при 26° на спектрометре высокого разрешения с Фурье-преобразованием WH-90 (Bruker) в режиме длительного накопления ввиду малой интенсивности резонансных сигналов от единичной мембраны. Время между импульсами составляло 2 с. Хим. сдвиг измеряли относительно сигнала внешнего эталона (аце-