

ЭЛЕКТРОИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-НИТРОФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

СимIONESКУ К. И., Грову-Ивэноу М., Дэрингэ М.

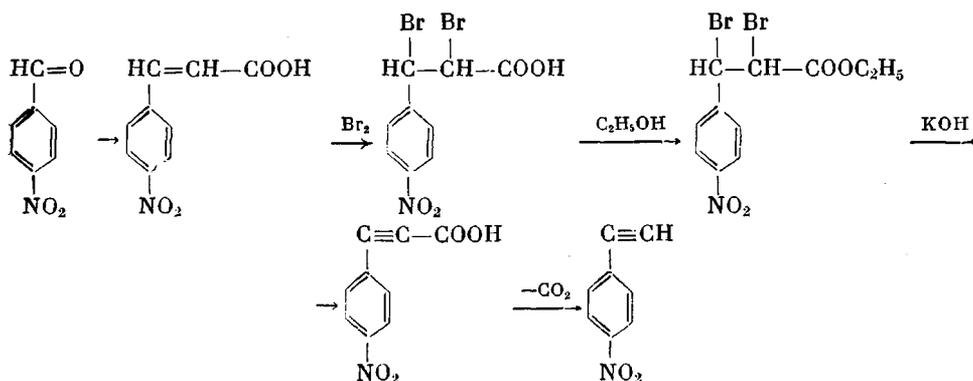
Известно, что поли-*n*-нитрофенилацетилен (ПНФА) может быть получен путем каталитической полимеризации, полимеризацией НФА в холодной плазме [1, 2] или же путем полимераналогических превращений полифенилацетиленов [3–5]. Присутствие NO₂-групп изменяет как реакционную способность мономера по сравнению с фенилацетиленом [6], так и электрофизические и парамагнитные свойства полимеризации продукта [3, 5, 7, 8].

Если электрофизические свойства ПНФА, полученного из полифенилацетиленов с разным содержанием NO₂-групп в полимере, зависят от стереорегулярности исходного полимера цепи [5], то в полимере, полученном полимеризацией НФА, эти свойства определяются присутствием NO₂-групп, рассматриваемых как структурный дефект [7].

Известно, что для получения ацетиленовых полимеров возможно использование электрохимических методов [9], которые обладают определенными преимуществами по сравнению с использованием органометаллических катализаторов [10].

В настоящей работе изучали электроиницированную полимеризацию НФА в полярной апротической среде с использованием в качестве электролитов тетраалкиламмониевых солей.

НФА синтезирован методом, описанным в работах [11, 12] и впоследствии усовершенствованным в работе [2], по реакции



Декарбокислирование *n*-NO₂-фенилпропаргиловой кислоты до НФА осуществляли в автоклаве при 1,5–1,8 атм в водной среде.

Мономер очищали перегонкой с водяным паром ($T_{\text{пл}}=147,5-148^\circ$). ДМФА (фирмы «Fluka puriss p. a.») перегоняли под вакуумом и сушили над СаН₂. ДМАА (фирмы «Reactivul p. a.») сушили над КОН, затем над P₂O₅ и перегоняли в вакууме. Тетраалкиламмониевые соли R₄NClO₄ (R=—СН₃, —С₂H₅, —С₄H₉) были получены и очищены по методике, описанной в работе [13].

Полимеризацию проводили в электролизере Н-образной формы, который может присоединяться к вакуумной линии или к инертному газу.

Были использованы платиновые электроды (поверхность 1 см²). Источник тока стабилизирован (МІСМ-ССРАС-01). Мономер вводили только в катодное пространство. Реакция продолжалась 5 ч при 0±0,5°. После окончания реакции растворы из катодного и анодного отделений для осаждения полимера обрабатывали отдельно подкисленным СН₃ОН в двадцатикратном объеме. Таким образом отделяли фракции IА и IК, а после отделения фильтрованием полимера из фильтра обоих отделений в воде была осаждена вторая фракция II(A+K).

ИК-спектры определяли на приборе «Perkin — Elmer», спектры ЯМР — на спектрографе GEOL-60 МГц. Определение термостабильности осуществляли с помощью прибора МОМ (Венгрия). Интервалы плавления определяли на приборе «Voetius».

Таблица 1

Условия электрохимического иницирования полимеризации
и общий выход ПНФА

Электролит (0,1 м)	Общий выход, вес. %	Выход по фракции, вес. %			Эффективность полимеризации, г-моль вещества Кл	Интервал плавления фракции II (A+K) *, °C
		IA	IK	II(A+K)		
$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	45,10	9,27	10,72	25,11	0,60	165–170
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$	28,05	5,78	8,46	13,81	0,38	160–165
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$	34,16	13,05	11,00	10,09	0,46	165–170
$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	42,32	8,47	11,53	22,32	0,57	158–165

* Образцы IA и IK не плавятся до 360°.

Примечание. Ток 30 мА; [НФА]=0,5 моль/л; растворитель — ДМФА.

Таблица 2

Некоторые характеристики фракций ПНФА

Характеристическая вязкость, см ³ /г			Термостабильность, °C		
IA	IK	II(A+K)	IA	IK	II(A+K)
6,1	6,0	4,4	240	235	235
7,0	7,1	4,0	—	—	—
5,8	5,8	5,1	240	—	230

Вязкость фракций измеряли вискозиметром Оствальда для растворов в ДМФА с концентрацией 0,4 г/дл при 25°.

Полимеризация НФА происходит с конверсией мономера не более чем 45% с четким разделением фракций I и II.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, общий выход зависит от природы электролита. При использовании в качестве растворителя ДМАА существенной разницы не замечено. Наилучшим электролитом является $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$.

Реакция начинается сразу же после включения источника тока с появлением на поверхности катода характерного для карбанионов интенсивного красного окрашивания. Раствор в катодном пространстве окрашивается затем в интенсивный голубовато-коричневый цвет. Во всех опытах полимер образовывался только на катоде. Во время синтеза была замечена быстрая миграция окраски раствора из катодного пространства к аноду. В конце реакции раствор в анодном пространстве окрашивался в интенсивный красный цвет, а раствор в катодном пространстве — в голубовато-коричневый. Поэтому продукты реакции могут быть разделены и изучены отдельно. Фракции IA и IK не плавятся до 360°, а фракция II(A+K) плавится в узком интервале температур (табл. 1).

Из данных табл. 2 видно, что значения характеристической вязкости для обеих фракций I близки между собой, а у фракции II вязкость немного ниже.

Термограммы всех фракций полимера схожи между собой, а термостабильность фракций I на 5–10° выше, чем фракции II.

При электрохимическом иницировании полимеризации на катоде не образуется осадка или циклического тримера 1,2,4-тризамещенного бензольного кольца, как при электрической полимеризации фенилацетилена [9].

Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать некоторые выводы относительно структуры и конфигурации синтезированных ПНФА.

В ИК-спектре полимера (рис. 1) исчезает полоса 2160 см⁻¹, характер-

ная для деформационных колебаний связи $C=C$ с одновременным появлением широкой полосы поглощения при 1650 см^{-1} , принадлежащей двойным сопряженным связям. Это указывает на образование полисопряженной структуры. В спектре полимера остаются полосы, характерные для симметричных деформационных колебаний NO_2 -группы при 1330 см^{-1} , асимметрических деформационных колебаний NO_2 -группы при 1500 см^{-1} и полоса 850 см^{-1} вызванная наличием 1,4-дизамещенных бензольных колец. Между спектрами отдельных фракций существенных различий не замечено. Что касается полос поглощения, характерных для *цис*- ($1380, 895,$

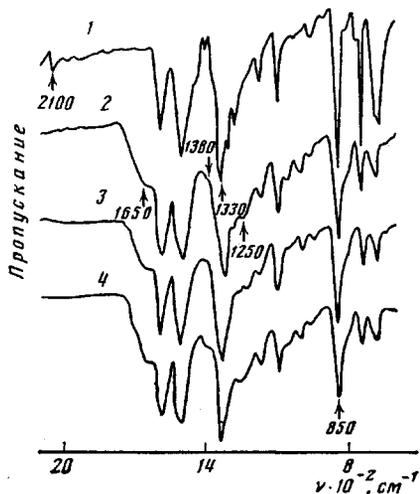


Рис. 1

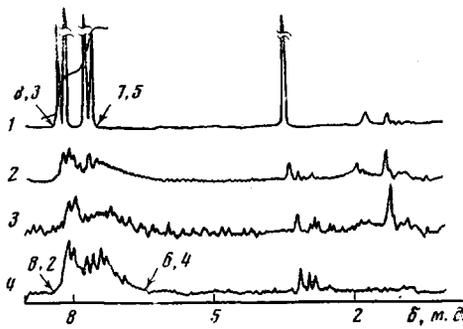


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры НФА (1) и фракций ПНФА ИК (2), IA (3) и II(A+K) (4)

Рис. 2. Спектры ЯМР НФА (1) и фракций ПНФА ИК (2), IA (3) и II(A+K) (4)

740 см^{-1}) и *транс*-конфигурации ($1265, 970, 920\text{ см}^{-1}$), обнаруженных в синтезированных полифенилацетилене [14], то в ИК-спектре *n*-нитрозамещенного полимера имеются слабые полосы поглощения при 1380 см^{-1} , обусловленные наличием *цис*-конфигурации, и более интенсивная полоса 1250 см^{-1} , отвечающая *транс*-конфигурации. Эти полосы явно выражены для фракции I и свидетельствуют о наличии смешанной *цис-транс*-конфигурации цепи сополимера с преобладанием *транс*-формы. Такая структура цепи может быть объяснена тем, что синтез полимера и его высаживание происходили в полярной среде [15].

ЯМР-спектр ПНФА соответствует линейному полимеру. Сигнал при $\delta=3,45$ м.д., характерный для $H-C\equiv$ мономера, исчезает, а индивидуальные сигналы в области $7,5-8,5$ м.д. принадлежат четырем симметричным ароматическим протонам мономера (рис. 2).

Два широких сигнала различных фракций полимера появляются там, где пики протонов ароматического замещенного ядра совпадают с пиками полиеновых протонов при $\delta=7,2$ м.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simionescu Cr., Dumitrescu S., Lixandru T., Vasiliu S., Simionescu B. Plaste und Kautschuk, 1972, № 19, p. 101.
2. Lixandru T., Dumitrescu S., Denes F., Simionescu B., Vata M. Rev. gen. Caoutch. et Plastique, 1971, № 2, p. 193.
3. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Percoc V. Plaste und Kautschuk, 1972, № 12, p. 913.
4. Simionescu Cr., Vasiliu S. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1975, v. 86, № 3, p. 299.
5. Lai J. H. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1253.
6. Симионеску К. И., Думитреску С., Ликсандру Т., Дэррингс М., Симионеску Б., Вьцз М., Сахни В. И., Вайнберг М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1464.

7. Byrd N. R., Kleist F. K., Stamires D. N. J. *Polymer Sci. A-2*, 1972, v. 10, p. 957.
8. Simionescu Cr., Dumitrescu S., Daranga M., Grovu M., Vasiliu S., Diaconu I., Lenaca M. *Rev. Roumaine Chim.*, 1975, v. 20, № 8, p. 1157.
9. Simionescu C., Grovu M. *Angew. Makromolek. Chemie*, 1983, № 111, p. 149.
10. Silvestri G., Gambino S., Filardo G. *Advances Polymer Sci.*, 1981, v. 38, p. 27.
11. Drewsen V. B. *Ann.* 1882, B. 212, p. 150.
12. Muller C. L. *Ann.*, 1882, № 212, p. 124.
13. Olaj O. F., Breitenbach J. W., Buchberger B. *Angew. Makromolek. Chemie*, 1968, B. 3, S. 160.
14. Simionescu C. I., Percec V., Dumitrescu S. J. *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1977, № 15, p. 2497.
15. Kern R. J. J. *Polymer Sci. A-1*, 1969, № 7, p. 621.

Политехнический институт, Яссы,
Румыния

Поступила в редакцию
20.V.1985

УДК 541.64:547(415+553)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОКИНОНА С НЕКОТОРЫМИ ДИАМИНАМИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Индолева Е. Л., Жорин В. А., Зеленецкий А. Н.,
Ениколопан Н. С.

В ряде работ было показано [1–3], что при пластическом течении под высоким давлением, инициируемым сдвиговыми деформациями, реакции взаимодействия в бикомпонентных смесях протекают до глубин превращения 80–90%. В этих условиях изучались реакции сополимеризации [1], поликонденсации [3]. В работе [4] было показано, что при пластическом течении под давлением протекает взаимодействие диглицидилового эфира гидрохинона (ДГЭГ) с ароматическими диаминами. Основное внимание в этой работе было уделено установлению факта протекания реакций и определению глубины конверсии для доказательства осуществления в этих условиях интенсивных процессов массопереноса на молекулярном уровне. Прямые спектральные измерения, выполненные под давлением на органических кислотах, свидетельствуют об увеличении подвижности протона, участвующего в образовании водородной связи [5]. В работе [6] были проведены реакции органических кислот и амидов, которые протекали с миграцией протона карбоксильных и амидных групп. В этой связи представляет интерес исследование поведения различных по своей активности диаминов в реакции взаимодействия с ДГЭГ.

В настоящей работе исследовали влияние высокого давления (2–4 ГПа) на взаимодействие ДГЭГ со следующими диаминами: *m*-фенилендиамином, *n*-фенилендиамином, 1,4-диаминопиридином, гексаметилендиамином при пластическом течении. Работу проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена при комнатной температуре. Глубину превращения определяли по количеству образовавшейся гель-фракции гравиметрически, непрореагировавшие исходные продукты отмывали спиртом до постоянного веса.

После обработки под давлением исходный белый образец превращался в темно-коричневый продукт, нерастворимый в органических растворителях. Кроме того, о химическом превращении в системе свидетельствовало уменьшение интенсивности полосы в ИК-спектре при 915 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям С–О в эпоксидной группе, а также общее уширение полос в ИК-спектре, характерное для образования полимера. Перечисленные данные свидетельствуют об образовании шитого полимерного продукта.

На рис. 1, а приведены зависимости выхода гель-фракции от угла поворота наковален для смесей ДГЭГ с различными диаминами. Как и для реакции в блоке при атмосферном давлении, в наших условиях появлению геля предшествует индукционный период. Обычно существование индук-