

диффузии спирта в значительной степени определяется полярностью каучука: с увеличением содержания НАК значения D заметно уменьшаются.

Равновесная растворимость изменяется аналогично коэффициенту диффузии: с увеличением полярности каучука c_0 уменьшается. Значения c_0 , полученные экстраполяцией температурной зависимости равновесной растворимости в область обычных температур (298 К), для всех каучуков оказываются крайне малыми (таблица). Величина D в аналогичных условиях изменяется менее резко.

Параметры диффузии и растворения фторированного спирта в бутадиен-нитрильных каучуках при разных значениях температуры (К)

Каучук	c_0 , кг/м ³					$D \cdot 10^4$, м ² /с					E		H			
	298 *	333	338	243	248	298 *	333	338	343	348	кДж/моль		333—338	343—348	333—338	343—348
		333	338	343	348		333—338	343—348	333—338	343—348						
СКН-18	0,5	3,55	4,8	7,2	7,6	2,1	4,3	4,5	5,3	5,5	9,6	4,8	62,2	14,2		
СКН-26	0,3	3,4	4,4	6,3	6,9	0,8	2,6	2,9	4,5	4,8	19,2	9,6	62,2	19,2		
СКН-40	0,1	2,2	3,6	3,6	4,2	0,4	1,7	1,9	4,0	4,3	28,7	19,2	86,2	33,5		

* Получено экстраполяцией температурных зависимостей c_0 и D к 298 К.

Следовательно, в широком температурном диапазоне роль фторированного спирта в СКН определяется его крайне низкой растворимостью и диффузией к границам раздела фаз. Можно полагать, что при обычных температурах спирт в эластомерах локализуется в отдельных микрообластиах на границах раздела фаз крупных надмолекулярных образований. Подобная локализация веществ в эластомерной матрице характерна для межструктурных пластификаторов [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Новое в технология соединений фтора/Под ред. Исиакавы Н. М.: Мир, 1984. 589 с.
2. Буканов А. М., Корнев А. Е., Коложевари А. А., Горелик Р. А., Уральский М. Л., Крылова С. Н. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. С-47.
3. Крылова С. Н., Уральский М. Л., Горелик Р. А., Мейлахс Л. А., Корнев А. Е., Буканов А. М. Промышленность СК, шин, РТИ, 1985, № 6, с. 12.
4. Гришин Б. С., Тутогорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
5. Соколова Л. В., Чеснокова В. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
6. Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2713.
7. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 224.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Московское производственное объединение «Каучук»

Поступила в редакцию
24.III.1986

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{HgO} \cdot \text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Матнишян А. А., Давтян М. М.

С появлением органических пленочных полупроводниковых материалов на основе полимеров с системой сопряжения интерес к процессам полимеризации ацетилена сильно возрос. В настоящее время ведется широкий поиск новых катализитических систем для синтеза полимеров регулярной структуры на основе мономеров ацетиленового ряда.

Известно, что при катионной полимеризации ацетиленовых мономеров происходит дезактивация катализатора в процессе образования его комплекса с мономером [1]. Вследствие этого полимеризацию проводят в присутствии больших количеств катализатора или при повышенных температурах, способствующих диссоциации комплекса.

Возможность использования гетерогенного и гомогенного катализатора $HgO \cdot BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ для процессов полимеризации ацетилена показана в работах [2, 3].

Цель настоящей работы — исследование закономерностей полимеризации ацетилена на катализитической системе, включающей двухвалентную ртуть в сочетании с кислотами, в условиях гомогенного катализа.

В качестве катализаторов полимеризации использовали ряд солей ртути (нитрат, сульфат, ацетат), окись ртути, а также ее ацетилиниды (таблица).

Полимеризация ацетилена в присутствии соединений ртути в сочетании с кислотами

Катализатор			Фазовое состояние катализатора	Выход полимера, %
соединение Hg^{2+}	кислота	растворитель		
HgO	$BF_3(C_2H_5)_2$	Толуол	Гомогенное	72
HgO	$BF_3(C_2H_5)_2$	Бензол	»	60—66
HgO	$BF_3(C_2H_5)_2$	Гексан	Гетерогенное	20—23
$Hg(NO_3)_2$	$BF_3(C_2H_5)_2$	Толуол	»	23
$HgSO_4$	$BF_3(C_2H_5)_2$	»	»	18
$Hg(CH_3COO)_2$	$BF_3(C_2H_5)_2$	»	»	Не образуется
$Hg(C\equiv CC_6H_5)_2$	$BF_3(C_2H_5)_2$	»	Гомогенное	70
$Hg(C\equiv CCH_2OH)_2$	$BF_3(C_2H_5)_2$	»	»	70
HgO	H_2SO_4	Гексан	Гетерогенное	20—23
HgO	H_2SO_4	Бензол	»	60

Выбранная нами катализитическая система $HgO \cdot BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ исследована в различных растворителях (в алифатических углеводородах катализатор нерастворим). Полимеризация, осуществляемая в условиях гетерогенного катализа, позволяет получать полимер с максимальным выходом до 25% (таблица).

В полярных растворителях, таких как ацетонитрил, ацетон, ДМФА, HgO хотя и растворяется в присутствии эфирата трехфтористого бора, однако полимеризация ацетилена не наблюдается, что, по-видимому, связано с побочными процессами.

Ароматические углеводороды (бензол, толуол) оказались подходящей средой для гомогенизации катализатора. В присутствии последних $HgO \cdot BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует гомогенный, прозрачный, бесцветный (с легким желтым оттенком) раствор, стабильный при хранении.

Катализатор с ацетиленом уже при -70° образует лимонно-желтый прозрачный комплекс с максимумами поглощения в УФ-спектрах в области $\lambda=362$ и 389 нм, стабильный при температурах ниже 0° . При повышении температуры раствор мутнеет и окраска его постепенно переходит из желтой в оранжевую, затем в красную, и в осадок постепенно выпадает полимер в виде темно-коричневого порошка. Удалось выделить также олигомерный продукт в количестве 2—3% от веса полимера.

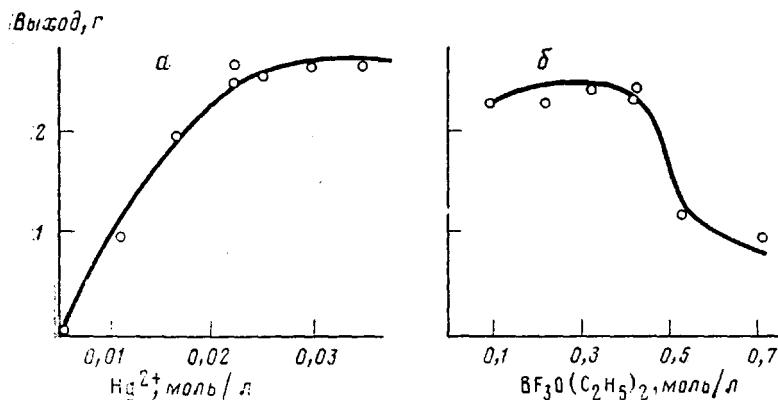
Исследование зависимости выхода полимера от концентрации ртути (рисунок, а) показало, что с повышением концентрации последнего в субстрате до 0,025 моль/л увеличивается выход полимера; в дальнейшем наступает насыщение, что связано с ограниченной растворимостью ртутного производного.

При концентрации $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ меньше 0,08 моль/л катализитическая система гетерогенна и судить о влиянии концентрации эфирата трехфтори-

стого бора на выход полимера практически невозможно. Выше этой концентрации система гомогенна и выход полимера с увеличением кислотности почти не меняется до концентрации 0,42 моль/л, после чего резко понижается (рисунок, б). Это связано с разрушением комплекса мономера с ртутью ацетиленида, который может образоваться на первой стадии полимеризации, как было отмечено ранее [4].

Оптимальные соотношения компонентов, при которых катализатор гомогенен и проявляет высокую активность, находятся в следующих пределах: $HgO : BF_3O(C_2H_5)_2 : ArH = 1 : (2,5-12) : (26-100)$.

Полимеры ацетилена образуются при температуре выше 0°, скорость полимеризации увеличивается с повышением температуры. В разбавлен-



Влияние концентрации Hg^{2+} (а) и $BF_3O(C_2H_5)_2$ (б) на выход полимера:
а – $[BF_3O(C_2H_5)_2] = 0,195$ моль/л; б – $[HgO] = 0,0275$ моль/л

ном растворе катализатора ($\approx 0,02$ моль/л HgO) полимер получен в виде черного нерастворимого осадка. Пленки полимера удается получить и при полимеризации ацетилена из газовой фазы на поверхность подложек, смоченных концентрированным (0,16 моль/л HgO) раствором катализатора.

Данные элементного анализа указывают на образование комплекса полимера с BF_3 состава: $[(CH)(BF_3)_{0,06-0,12}]_n$ в зависимости от концентрации катализатора. Комплекс стабилен и не разрушается при выделении, промывке, сушке полимера под вакуумом 1 мм рт. ст. и нагревании до 80°; электропроводность его достигает значения $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

По данным рентгеноструктурного анализа, полимер имеет регулярную структуру: степень кристалличности составляет от 50 до 80% в зависимости от состава катализатора. На дифрактограммах наблюдаются рефлексы с межплоскостными расстояниями $d = 4,13, 3,18$ и $2,71 \text{ \AA}$.

Исследование морфологии показало, что полимер имеет нефибриллярную структуру, состоит из сплошных образований, на которых не удалось идентифицировать отдельные частицы ($\times 30\,000$). В случае пленок наблюдали каналы и кратеры диаметром до 1000 Å.

В ИК-спектрах полимеров и олигомеров, полученных в бензоле и толуоле, кроме полос поглощения в области ν_{C-C} (450 cm^{-1}) ν_{C-H}^{vib} (740 cm^{-1} , деформация), ν_{C-H}^{trans} (1020 cm^{-1} , деформация), $\nu_{C=C}$ ($1600-1620 \text{ cm}^{-1}$), соответствующих поликаетилену [5], присутствуют также полосы поглощения, характерные для ароматических групп: внешнеплоскостные деформационные колебания ν_{C-H} ($730-770, 820 \text{ cm}^{-1}$) и плоскостные колебания скелета ν_{C-C} ($450, 1500, 1525 \text{ cm}^{-1}$).

Процесс полимеризации осуществляется через катионный механизм, достаточно подробно исследованный на примере винилацетилена, по которому протон атакует π-комплекс ацетилена со ртутью или ацетиленидом, образующимся на первой стадии процесса полимеризации [4].

Присутствие в полимере ароматических групп связано с вовлечением растворителя в процесс полимеризации.

Известно [6–8], что ароматические углеводороды в присутствии соединений ртути и больших количеств сильных кислот образуют с ацетиленом диарилэтаны. Вероятно, в начальных стадиях этого процесса образуются ненасыщенные ароматические соединения, способные сополимеризоваться с ацетиленом.

Рентгенографические исследования пленок полиацетиlena, а также прессованых таблеток проведены на дифрактометре ДРОН-2 (Cu K_{α}). Морфологию полимера исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Jeol-JFM 35C».

ИК-спектры образцов сняты на спектрометре UR-20 в таблетках с КBr и в тонком слое. УФ-спектры – на спектрометре «Specord UV-VIS».

Бензол и толуол тщательно промывали серной кислотой, затем перегоняли; хранили над натрием, а перед употреблением еще раз перегоняли.

Ацетилен получали из карбида кальция, очищали и высушивали, как описано в работе [9].

Приготовление катализитического комплекса. К 0,21 г (0,001 моля) HgO в 20–40 мл толуола или бензола при перемешивании добавили 1 мл (0,007 моля) эфирата трехфтористого бора и продолжали перемешивание до растворения. Образуется прозрачный раствор слегка желтого оттенка.

Полимеризация ацетиlena. Через 40 мл раствора катализатора при 20° при перемешивании пропускали ацетилен со скоростью 3–5 л/ч в течение 5 ч. При этом полимер выделялся в виде темно-коричневого порошка. Его промывали толуолом, сушили в вакууме при 50–80° 1,3–2,0 кПа. Вес сухого полимера 1,2–1,4 г.

Полимеризация ацетиlena в ампулах. В ампулу загружали 3 мл толуола, 0,02 г (0,0001 моля) HgO , 0,1 мл (0,00075 моля) эфирата трехфтористого бора, эту смесь дегазировали на вакуумной установке и при 0,1 Па конденсировали в ампулу 0,1 г ацетиlena, запаивали, оставляли при комнатной температуре 24 ч. Затем ампулу вскрывали, полимер промывали толуолом и сушили в вакууме. Вес сухого полимера 0,115 г. Выход 72% от теории в расчете на ацетилен.

Получение пленок полимера. На подложку наносили раствор катализатора следующего состава: 0,1 г (0,0005 моля) HgO , 0,2 мл (0,0015 моля) $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и 3 мл толуола и оставляли в атмосфере ацетиlena до образования пленки нужной толщины. В зависимости от времени контакта и давления ацетиlena можно получить пленки толщиной 1,0–2 мм. Пленки толщиной 1 мм при атмосферном давлении образуются за 5 сут. Пленки получались допированные состава $[(\text{CH})(\text{BF}_3)_{0,06-0,12}]_n$, электропроводность составляла $\sigma=10^{-6}-10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. Успехи химии, 1983, т. 52, № 8, с. 1326.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Дастан М. М. В кн.: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по катализитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1983, ч. 2, с. 205.
3. Матнишян А. А., Дастан М. М. А. с. 1134570 (СССР).
4. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Дастан М. М. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Л., 1984, т. 3, с. 151.
5. Terlemezyan L., Mihailov M. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 9, S. 613.
6. Reichart J. S., Newland J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1923, v. 45, № 10, p. 3090.
7. Reilly J., Niewland J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1928, v. 50, № 9, p. 2564.
8. Dixon J. K., Saunders K. W. Industr. and Engng Chem., 1954, v. 46, № 4, p. 652.
9. Рапопорт Ф. И., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963, с. 363.

Армянский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института химических реагентов и особо
чистых химических веществ

Поступила в редакцию
12.IV.1986.