

3. Мурачев В. Б., Аксенов В. И., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 474.
4. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm. 1986. V. 25. № 3. P. 456.
5. Chen T., Ouyan C., Wang F., Hu C., Yu F., Chien P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
6. Васыщак М. О. М., 1983. 10 с.—Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 14.03.83, № 27.
7. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
8. Монахов Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 617.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова
Ефремовский завод синтетического
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
23.VI.1987

УДК 541.64 : 542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,4-ГЕКСАДИИН-1,6-ДИОЛА В ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

Орленко А. П., Синевич Е. А., Козлова Н. В.,
Телешов Э. Н., Герасимов Г. Н.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию твердофазной полимеризации диацетиленов, приводящей к образованию ценных по своим свойствам кристаллических полимеров с сопряженными связями. Реакционная способность мономерных кристаллов сильно зависит от условий их формирования [1], причем для полимеризации существенные не только кристаллическая структура, но также количество и характер дефектов структуры, размер кристаллов.

Следует иметь в виду, что при полимеризации мономерного кристалла возникают специфические напряжения в решетке, влияющие на скорость роста и конфигурацию цепей [2]. Энергия напряжений и время жизни напряженных конфигураций определяются механическими свойствами полимеризующейся твердой системы, что открывает определенные возможности для управления полимеризацией диацетиленов.

С целью выяснения связи между физико-механическими свойствами диацетиленовых кристаллов и процессом их полимеризации были начаты исследования полимеризации таких кристаллов, выращенных в полимерных матрицах разного типа. Такая полимеризация представляет не только теоретический, но и практический интерес как способ получения композиционных материалов, содержащих полидиацетилены.

В данной работе изложены результаты исследований полимеризации кристаллов 2,4-гексадиин-1,6-диола (ГДД) в матрице изотактического ПП. Внедрение мономера в ПП проводили путем одноосного растяжения ПП в растворе ГДД в адсорбционно-активной среде. При вытяжке в таких средах в ПП образуется специфическая микропористая структура. Она включает ориентированные вдоль оси вытяжки микрофибриллы, окруженные взаимосвязанными микропустотами размером ~10 нм [3], заполненными раствором. При последующем испарении растворителя ГДД кристаллизуется непосредственно в микропорах, а это оказывает сильное влияние на ориентацию растущих кристаллов [4].

Диацетиленовый мономер ГДД был синтезирован по методике [5] и перекристаллизован из толуола. В качестве полимерной матрицы использовали пленки изотактического ПП толщиной ~ 100 мкм, полученные формированием из расплава. Пленки отжигали в атмосфере азота в течение 3 ч при 150° , затем растягивали в жидкой среде (7% -ный раствор ГДД в n -пропаноле) при 25° . Деформированные образцы изометрически высушивали в темноте при комнатной температуре до постоянного веса.

ИК-спектры получали на ИК-спектрофотометре «Perkin – Elmer» (модель 580). Коэффициент дихроизма R определяли соотношением D_{\perp}/D_{\parallel} , где D_{\perp} и D_{\parallel} – оптические плотности в максимуме полосы поглощения соответственно при перпендикулярном и параллельном положении плоскости поляризации относительно оси вытяжки полимера. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов измеряли с помощью лазерного Raman-спектрофотометра фирмы «Jobin-Ivan» (модель MOLE-77). Для возбуждения использовали лазер Не – Не с длиной волны $\lambda=6328$ Å.

Весовым методом и с помощью ИК-спектроскопии была определена зависимость относительного количества ГДД, внедренного в ПП-матрицу, от степени вытяжки ПП ϵ (рис. 1). Полученная зависимость является типичной для внедрения веществ в полимеры, деформированные в адсорбционно-активных средах [6], и обусловлена изменением суммарного объема микропор при деформации [3]. Максимальное внедрение наблюдается при деформации $\sim 200\%$ и составляет $14 \pm 1\%$.

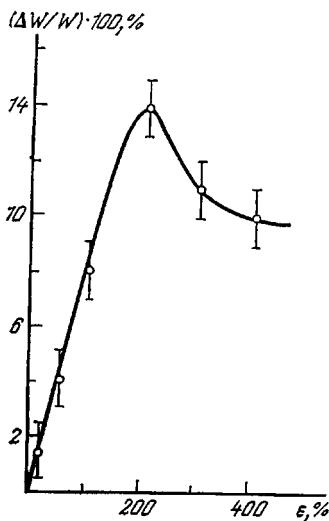


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительного количества ГДД, внедренного в ПП от степени вытяжки ПП

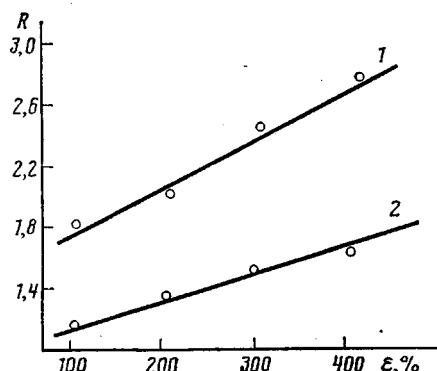


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента дихроизма полосы поглощения ГДД при 915 см^{-1} (1) и коэффициента дихроизма полосы поглощения ПП при 899 см^{-1} (2) от степени вытяжки ПП ϵ

Из ИК-спектров в поляризованном свете образцов с различными степенями вытяжки в интервале 100–400% была определена полоса поглощения ГДД при 915 см^{-1} , отнесенная на основании известных спектральных данных [7, 8] к маятниковым колебаниям CH_2 -групп.

В кристаллах ГДД, так же как и в других полимеризующихся диацетиленах, полимерные цепи формируются из мономерных заготовок – плотно упакованных пачек из трансляционно-симметричных молекул мономера. Судя по кристаллической структуре ГДД [9], полоса 915 см^{-1} поляризована перпендикулярно направлению таких заготовок. Измерен также коэффициент дихроизма R полосы поглощения ПП при 899 см^{-1} , обусловленной комбинацией маятниковых колебаний CH_3 - и CH_2 -групп и внеплоскостных колебаний CH -групп [10]. Данная полоса поляризована

перпендикулярно осям спиральных цепей изотактического ПП, ориентированных вдоль оси вытяжки полимера. R_{899} увеличивается по мере растяжения пленки вследствие перехода все большего количества ПП в ориентированное микрофибрillарное состояние, и симбатно с увеличением R_{899} ПП происходит увеличение R_{915} ГДД (рис. 2). Эти результаты показывают, что мономерные заготовки во внедренных кристаллах, а следовательно, и образующиеся полимерные цепи, ориентированы параллельно осям микрофибрill.

Таким образом, микропористая ПП-матрица действительно оказывает ориентирующее влияние на рост внедренных в нее кристаллов ГДД.

Была проведена радиационная и термическая полимеризация кристаллов ГДД, внедренных в ПП-матрицу. Радиационную полимеризацию проводили в вакууме при 30° и мощности дозы γ -излучения 0,8 Мрад/ч. Для сравнения в аналогичных условиях были поставлены эксперименты по радиационной и термической полимеризации кристаллов ГДД, полученных кристаллизацией мономера из n -пропанола и запрессованных в таблетку с КВр.

Конверсию мономера x_m определяли по уменьшению в ИК-спектре образцов оптической плотности полосы валентных колебаний диацетиленовой группы при 2177 см^{-1} . Ее интенсивность уменьшается по мере облучения образцов; в поли-ГДД эта полоса отсутствует.

Установлено, что для кристаллов ГДД в ПП скорость полимеризации не зависит от ε и примерно одинакова при полимеризации растянутых образцов в изометрическом и свободном (после частичной усадки) состояниях. Однако во всех случаях мономер, закристаллизованный в микропорах ПП (ГДД_п), полимеризуется быстрее, чем обычно мономерные кристаллы, выращенные из раствора в n -пропаноле (ГДД_р).

При радиационной полимеризации после облучения 15 Мрад $x_m=30\%$ для ГДД_р (по данным работы [9], ~22%), для ГДД_п $x_m=50\%$.

По данным КР-спектроскопии, в полимере ениновой структуры, образовавшемся из ГДД_п, частота валентных колебаний связей C=C $\nu_{C=C}$ цепи находится в интервале $1490-1500 \text{ см}^{-1}$, а частота валентных колебаний связей C≡C $\nu_{C≡C}$ в интервале $2090-2100 \text{ см}^{-1}$.

Полимеризация ГДД_р дает полимер с $\nu_{C=C}$ при 1510 см^{-1} , и $\nu_{C≡C}$ при 2110 см^{-1} .

Таким образом, в микрокристаллах ГДД_п возникают конфигурации цепей с большей, чем в ГДД_р, степенью сопряжения связей, т. е. с более плоской структурой, заданной структурой мономерной заготовки в решете кристалла.

По-видимому, это является следствием торможения релаксационных процессов при полимеризации ГДД_п, что приводит к образованию более напряженных конфигураций растущих полимерных цепей. Как показано в работе [2], увеличение напряжений в таких системах приводит к увеличению реакционной способности, чем и объясняются наблюдаемые кинетические эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

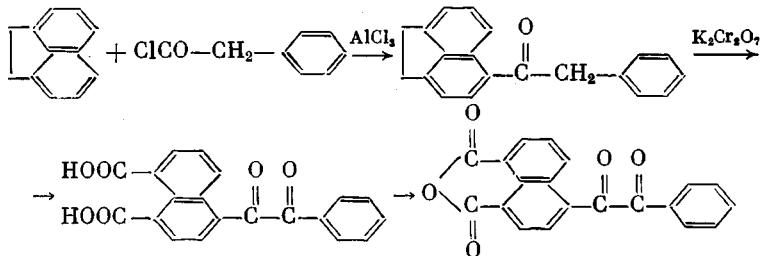
1. Wegner G. // Z. Naturforsch. B. 1969. V. 24. S. 824.
2. Basilevsky M. V., Gerasimov G. N., Petrochenko S. I. // Chem. Phys. 1985. V. 97. № 2. P. 331.
3. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов В. П., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 882.
4. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
5. Kameron M. D., Bennett G. E. // J. Organ. Chem. 1957. V. 22. № 5. P. 557.
6. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 33.
7. Buckley P., Giguere P. A. // Canad. J. Chem. 1967. V. 45. № 4. P. 397.
8. Baumann W. G., Ulshofer H. // J. Chem. and Phys. Lipids. 1968. V. 2. № 1. P. 114.
9. Baughman R. H. // J. Appl. Phys. 1971. V. 43. № 11. P. 4362.

УДК 541.64 : 542.954

**СОПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ
НА ОСНОВЕ 4-(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)НАФТАЛЕВОГО
АНГИДРИДА**

Коршак В. В., Русанов А. Л., Лекае Т. В.

В продолжение исследований по синтезу полимеров, содержащих фенилхиноксалиновые и нафтоиленбензимидазольные циклы [1, 2], в настоящей работе описана еще одна возможность получения сополимеров регулярного строения — использование гетерофункционального мономера, содержащего ангидридную группу и α -дикарбонильную, которые при взаимодействии с бис- α -фенилендиаминами образуют регулярно чередующиеся фенилхиноксалиновые и нафтоиленбензимидазольные фрагменты. В качестве такого соединения был выбран 4-(фенилглиоксалил)нафталевый ангидрид. Синтез его основан на известной реакции ацилирования аценафтина фенацетилхлоридом по Фриделю — Крафтсу [3] с последующим окислением полученного продукта до 4-(фенилглиоксалил)нафталевой кислоты и ее ангидридизацией [4] в соответствии со следующей схемой:



В отличие от известной методики [3] синтез 4-(фенилацетил)ацинафтина проводили взаимодействием 62,4 г ацинафтина (т. пл. 95°) с 62,4 г хлорангидрида фенилуксусной кислоты (т. кип. 94–95°/14 мм рт. ст.) в 320 мл тетрахлорэтана. Смесь охлаждали до 0–5° и, поддерживая эту температуру, порциями прибавляли 78 г AlCl_3 . Реакционную массу выдерживали 40 мин при 40° и выливали в смесь 2000 г льда и 150 мл концентрированной соляной кислоты. Углеводородный слой отделяли в делительной воронке и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Растворитель отгоняли и продукт кристаллизовали из этанола с углем (т. пл. 110–112°).

Окисление 4-(фенилацетил)ацинафтина осуществляли кипячением 6,91 г с 25 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в течение 2 ч в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Затем в реакционную колбу прибавляли 150 мл дистиллированной воды, выпавший осадок отфильтровывали и отмывали от $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образовавшуюся кислоту извлекали из осадка многократным нагреванием в 5%-ном растворе NaHCO_3 . Содовый раствор вновь отфильтровывали и выделяли кислоту, добавляя HCl до слабокислой реакции. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакуумном пистолете. Полученную кислоту переводили в ангидрид кристаллизацией из уксусного ангидрида с углем. Продукт очищали двукратной возгонкой в вакууме при 150–160°/10⁻⁴ мм рт. ст. Характеристики приведены в табл. 1. В ИК-спектре полученного кетоангидрида имеются полосы поглощения при 1680 cm^{-1} , характерная для α -дикетонной группировки, и дуплет в области 1740–1780 cm^{-1} , характерный для карбонильных групп нафталевого ангидрида.