

13. Giferri A., Krigbaum W. R. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1981. V. 69. № 3. P. 273.
14. Иовлева М. М., Бандуран С. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2514.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22.VIII.1988

Государственный проектно-конструкторский
институт рыбопромыслового флота

Институт химических волокон,
Свят, ЧССР

УДК 541(64+14):542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНПРОПАРГИЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

Закиров К. К., Тилляев А. Д., Джалилов А. Т.

Полимеризация галогенпропаргиловых соединений бромпропаргила и хлорпропаргила под действием УФ-облучения представляет интерес как метод получения электропроводящих и полупроводниковых материалов на основе полисопряженных систем (ПСС) [1, 2].

Полимеризацию проводили в массе под аргоном при облучении в диапазоне длин волн 200–250 нм при помощи лампы ДРТ-1000 с использованием светофильтров в кварцевых ампулах с предварительным дегазированием реакционной системы. Образовавшийся полимер выделяли осаждением в этанол и далее переосаждением из ацетонового раствора в этанол. Полученный полимер представлял собой порошок темно-коричневого цвета с $M=(2,5-3,0)\cdot10^3$, измеренной методом осмометрии в толуоле.

При облучении образцов мономера при комнатной температуре 20–25° не обнаружены сигналы ЭПР. Однако с понижением температуры до 77 К появляется триплетный сигнал, характеризующийся соотношениями интенсивностей 1 : 2 : 1, что можно отнести к свободному радикалу у атома углерода в α -положении за счет разрыва C=C-связи —HC=C—CH₂—X, присутствующему в системе в очень малой концентрации. Дальнейшее облучение образца при 77 К УФ-светом приводит к уширению сигнала ЭПР с некоторым падением интенсивности, что, по-видимому, свидетельствует об образовании свободных радикалов олигомерного характера. На появление ПСС в реакционной среде под действием УФ-облучения указывает окрашивание раствора в желтый цвет. В результате проведенной реакции образуется полимер, характеризующийся симметричным сигналом ЭПР, синглет с g-фактором 2,0031 и шириной 3 Э, с концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ) 10^{16} спин/г.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при УФ-облучении бромпропаргила и хлорпропаргила протекает процесс полимеризации радикального характера. Этот факт подтверждается проведением данной реакции в присутствии стабильного иминооксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила (рис. 1) [3]. В процессе полимеризации интенсивность сигнала ЭПР стабильного радикала падает со временем вплоть до полного исчезновения последнего.

В ИК-спектрах полимеров на основе бромпропаргила и хлорпропаргила наблюдается появление полосы поглощения в области частот 1620–1630 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям двойной связи, и исчезновение полосы колебаний C=C-связей при 2110–2115 см⁻¹ в спектрах мономеров.

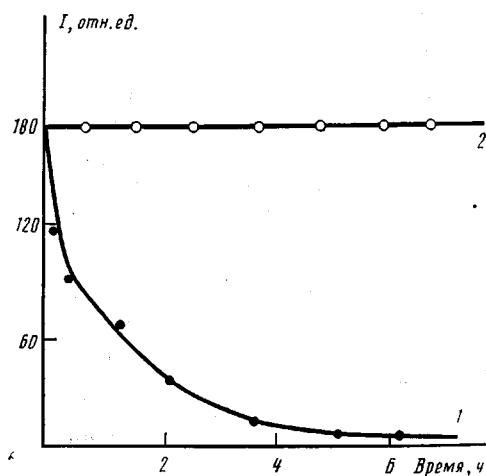


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР стабильного радикала от времени в присутствии бромопропаргила (1) и в отсутствие мономера (2)

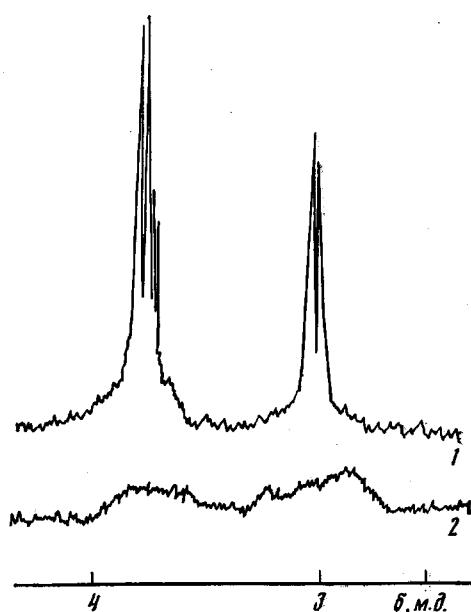


Рис. 2

Рис. 2. ПМР-спектры бромопропаргила (1) и полибромпропаргила (2)

Таким образом, было установлено, что за образование ПСС в макромолекулах ответственны ацетиленовые группы. Однако следует отметить и то, что в спектре полимеров на основе галогенпропаргилов наблюдается некоторое уменьшение интенсивности сигналов связи углерод — галоген в области $640-660 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с другими характерными полосами в спектре изучаемых соединений, что указывает на возможность отщепления брома и хлора в условиях полимеризации.

Для подтверждения этого предположения был проведен элементный анализ полибромпропаргила, синтезированного данным методом; найдено, что содержание брома в полимере составляет 58,5% против 66,6% теоретически вычисленного.

В ПМР-спектре мономера бромопропаргила обнаружены резонансные сигналы $=\text{CH}-$ группы при $\delta=3$ м.д. и CH_2 -группы при $\delta=3,7$ м.д. (рис. 2), но из-за парамагнитности в связи с образованием ПСС в спектрах полибромпропаргила и полихлорпропаргила наблюдается уширение сигналов, что препятствует точному интерпретированию ПМР-спектров синтезированных полимеров.

В спектрах ЯМР ^{13}C полибромпропаргила появляется уширенный сигнал при 130 м.д., соответствующий образованию ПСС.

Полибромпропаргил и полихлорпропаргил ведут себя как полупроводниковые материалы с удельной электропроводностью $\sigma=1 \cdot 10^{-7}-1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М., 1972. 270 с.
- Чаусер М. Г., Родионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. // Успехи химии. 1976. Т. 65. № 4. С. 741.
- Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. 254 с.

Ташкентский политехнический
институт им. Беруни

Поступила в редакцию
25.VIII.1988