

УДК 541.(64+14):547.314

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНПРОПАРГИЛОВ

© 1995 г. А. Д. Тилляев, К. К. Закиров, М. К. Абдумавлянова,  
Н. Ш. Якубов, А. Т. Джалилов

Ташкентский химико-технологический институт  
700029 Ташкент, ул. Т. Шевченко, 1

Поступила в редакцию 17.08.94 г.

Изучена возможность совместной полимеризации фенилацетиlena с галогенпропаргилами под действием УФ-облучения. Получены сополимеры с системой сопряженных связей, характеризующиеся полупроводниковыми свойствами.

Ранее нами было сообщено о протекании радикальной полимеризации галогенпропаргилов под действием УФ-облучения, приводящей к образованию олигомеров с сопряженными связями [1]. Были изучены закономерности полимеризации – особенности физико-химических и полупроводниковых свойств синтезированных поли-галогенпропаргилов.

Цель настоящей работы – изучение возможностей совместной полимеризации фенилацетиlena (ФА) с бром- и хлорпропаргилами (БП и ХП) под действием УФ-облучения при сравнительно низких (298.16 - 309.16 K) температурах; влияние вводимого ФА в состав сополимера на физико-химические, спектроскопические и электрические свойства полученных продуктов. Следует отметить, что процессы фотополимеризации галогенпропаргилов и ФА не изучены, наиболее детально изучена радиационная полимеризация ФА [2].

Исходные мономеры БП и ХП очищали выдерживанием над свежепрокаленной окисью алюминия с последующим фракционированием. Для ХП  $T_{\text{кип}} = 328.16 \text{ K}$ ;  $n = 1.4315$ , для БП  $T_{\text{кип}} = 354.66 \text{ K}$ ;  $n = 1.4930$ . ФА перегоняли над гидридом кальция под вакуумом 313.16 K/10 мм.рт.ст.,  $n = 1.5480$ . Сополимеризацию мономерных смесей различного состава проводили в кварцевых ампулах в массе после удаления воздуха из реакционного раствора аргоном. Облучение осуществляли при помощи лампы ДРТ-1000 с использованием светофильтров, пропускающих свет с длиной волны 200 - 250 нм. Сополимеры выделяли осаждением в этаноле и далее сушили в вакууме при 293.16 - 303.16 K до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию в них брома и хлора на основании элементного анализа.

Полученные сополимеры представляют собой порошкообразные вещества светло-коричневого

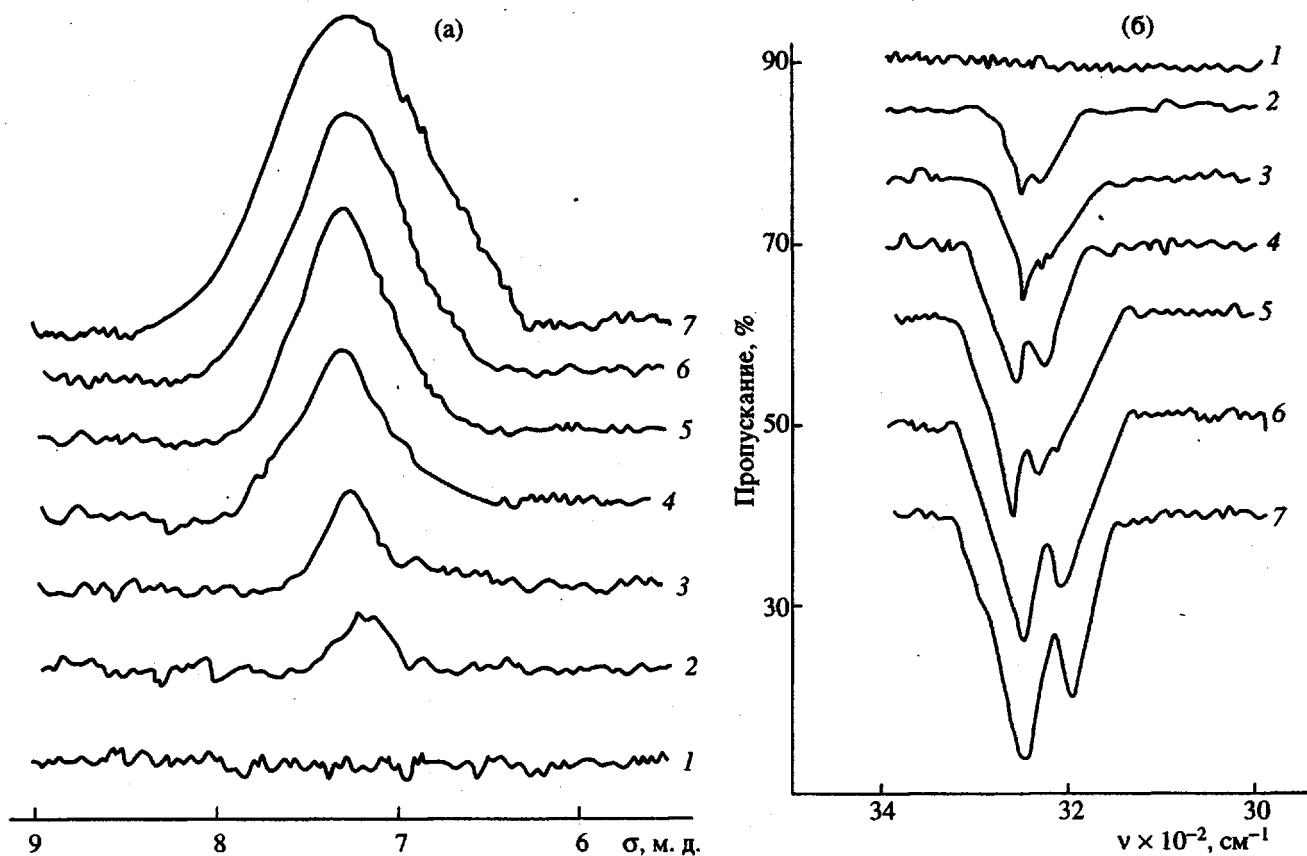
цвета, растворимые в ацетоне, четыреххлористом углероде, бензоле и толуоле. Молекулярную массу сополимера определяли методом криоскопии в растворе камфоры.

ИК-спектры сополимеров записывали в таблетках с KBr при комнатной температуре на приборе UR-20 фирмы "Carl Zeiss, Iena", ЯМР-спектры регистрировали на приборе XL-200 фирмы "Varian" в дейтерированном ацетоне. Вольтамперные характеристики образцов снимали в прессованных таблетках диаметром 5 мм.

Предварительно было установлено, что при воздействии УФ-облучения сам ФА не полимеризуется; в массе при 303.16 K за 100 ч следов полифенилацетилен не обнаружено.

Однако под влиянием УФ-облучения при 77 K смеси мономеров галогенпропаргилов с ФА был обнаружен триплетный сигнал ЭПР с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1, что также следует отнести к радикалам галогенпропаргилов за счет разрыва тройной связи ацетиленовой группы, ответственной за процесс радикальной сополимеризации в данной системе. Исходя из этого кинетика образования свободных радикалов, инициирующих процесс сополимеризации в указанной системе, была изучена при помощи стабильного иминооксильного радикала тетраметилпиперидилоксила. В процессе сополимеризации интенсивность сигнала ЭПР стабильного радикала снижается с разной скоростью в зависимости от исходного соотношения мономеров. С увеличением концентрации галогенпропаргилов в смеси сополимеров скорость образования радикалов возрастает; по-видимому, из-за относительной инертности к облучению ФА не принимает участия в актах инициирования.

В ИК-спектрах полученных сополимеров появляется новая полоса поглощения в области



ПМР (а) и ИК-спектры (б) сополимеров БП и ФА при их различном соотношении в исходной смеси. 1 – чистый полибромпропаргил. [БП] : [ФА] = 0.9 : 0.1 (2), 0.7 : 0.3 (3), 0.5 : 0.5 (4), 0.3 : 0.7 (5), 0.1 : 0.9 (6) и 0.01 : 0.99 (7).

3210 см<sup>-1</sup> в отличие от чистого полигалогенпропаргила (рис. 1а). С увеличением доли ФА в составе сополимеров интенсивность сигнала возрастает. Аналогичная картина наблюдается в ПМР-спектрах сополимеров, т.е. с увеличением количества вводимого ФА растет интенсивность мультиплетного сигнала протонов фенильного кольца в области 6.7 - 7.2 м. д. (рис. 1б). Появление широкого неинтенсивного сигнала свидетельствует о парамагнитности из-за образующей-

ся системы полисопряжения и олигомерного характера образцов сополимеров [3].

Решением дифференциального уравнения состава сополимеров методом Джоши-Капур на ЭВМ были рассчитаны величины относительных активностей мономеров при сополимеризации  $r_1 = 0.54$  (для ФА) и  $r_2 = 0.12$  (для БП). Эти величины указывают на то, что оба мономера склонны к перекрестному росту цепей и определяют характер зависимости состава сополимеров от

#### Физико-химические показатели сополимеров бромистого пропаргила с фенилацетиленом

Состав смеси З-БП : ФА	Удельная электропроводность, См/см	Концентрация парамагнитных центров $c \times 10^{16}$ , спин/г	g-фактор	$M \times 10^{-3}$	Ширина, Э
100 : 0	$9.30 \times 10^{-8}$	8.21	2.003	3.0	5
0.01 : 0.99	$1.02 \times 10^{-10}$	1.10	1.980	8.0	9
0.1 : 0.9	$1.01 \times 10^{-10}$	1.67	1.980	5.0	9
0.3 : 0.7	$1.67 \times 10^{-10}$	1.93	1.980	3.5	9
0.5 : 0.5	$1.83 \times 10^{-10}$	3.30	1.980	3.0	9
0.7 : 0.3	$5.80 \times 10^{-10}$	4.23	1.980	2.5	9
0.9 : 0.1	$9.80 \times 10^{-10}$	5.51	1.980	2.5	9

состава мономерной смеси. Так, сополимеры ФА с БП имеют азеотропный состав при содержании ФА в смеси 35 мол. %; ниже этого значения образующийся сополимер обогащен ФА, а выше – вторым сомономером. Тем не менее, как показало моделирование строения образования цепей методом Монте-Карло на ЭВМ, большее сродство к “чужому” (радикала к “чужому” мономеру и наоборот) способствует в широком интервале состава смеси мономеров (ФА : БП от 15 : 85 до 70 : 30 моль/моль) образованию композиционно однородных сополимеров даже при умеренных конверсиях (30%).

Установлено, что наиболее структурно однородные сополимеры образуются около азеотропной смеси мономеров, причем более 60% мономерных звеньев распределяется в смешанных триадах типа АВА и ВАВ.

Таким образом, сополимеризация ФА с БП позволяет, изменяя состав исходных мономерных смесей и глубину превращения мономеров, получать сополимеры с различным внутримолекулярным распределением мономерных звеньев, что способствует регулированию свойств образующихся сополимеров в желаемом направлении.

При полимеризации ФА в присутствии малых количеств галогенпропаргила, например 1 мол. %,

образуется сополимер, обогащенный звеньями БП по сравнению с исходной смесью сомономеров, что также подтверждает сильную склонность исследуемых мономеров к чередованию. Следует отметить, что БП выполняет в данной системе также роль фотоинициатора.

Результаты изучения основных физико-химических и электрических свойств приведены в таблице. Как видно, с увеличением доли ФА в сополимерах молекулярная масса образцов заметно возрастает. Самая высокая молекулярная масса олигомера у полифенилацетилена, полученного под действием УФ-облучения в присутствии 0.01 мол. % 3-БП, однако удельная электропроводность образцов в этом ряду падает.

Полимеры и сополимеры ведут себя как полупроводниковые материалы с удельной электропроводностью, лежащей в области  $1 \times 10^{-6}$  -  $1 \times 10^{-7}$  См/см.

#### -СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закиров К.К., Тилляев А.Д., Джалилов А.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 384.
2. Чайсер М.Г., Родионов Ш.М., Кисин В.М., Черкашин М.И. // Успехи химии. 1976. Т. 65. № 4. С. 695.
3. Слонин И.Я., Любимов А.Н. Ядерно-магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966.

## UV-Induced Polymerization of Phenylacetylene in the Presence of Propargyl Halides

**A. D. Tillyaev, K. K. Zakirov, M. K. Abdumavlyanova, N. Sh. Yakubov, and A. T. Dzhaliilov**

*Tashkent Institute of Chemical Engineering  
ul. Shevchenko 1, Tashkent, 700029 Uzbekistan*

**Abstract** – The copolymerization of phenylacetylene with propargyl halides induced by UV irradiation was studied. Conjugated copolymers showing semiconductance were prepared.