

2. Установлено, что устойчивость поликарбоната на основе 9,9-ди-(4-оксифенил)флуорена к термоокислению выше, чем поликарбонатов на основе других дифенолов, что связано с отсутствием в элементарном звене поликарбоната алифатических связей С—Н.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Е. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
2. Б. М. Коварская, Г. С. Колесников, И. И. Левантовская, О. В. Смирнова и др., Пласт. массы, 1966, № 6, 40.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. П. Супрун, В. В. Голубев, Авт. свид. 172775, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 14.
4. О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хассан, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.
5. Б. М. Коварская, Диссертация, 1965.
6. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.

УДК 66.095.26

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАЛЬЦИЯ

Э. З. Эйвазов, Е. И. Тинякова

В последнее время возрос интерес к изучению полимеризации под влиянием таких щелочно-земельных металлов, как кальций, барий, стронций [1–3]. Особый интерес в качестве возбудителя полимеризации представляет кальций, который по ряду своих свойств близок к литию. В [2] сообщалось о способности кальцийорганических соединений возбуждать полимеризацию бутадиена и изопрена с образованием полимеров, построенных преимущественно в 1,4- положении. Введение электронодонорных соединений, как было показано, приводит к сильному возрастанию доли 1,2 (или 3,4) структур. Французские исследователи описали полимеризацию диенов под влиянием бария, стронция и кальция, очищенных через аммиакаты [1, 3]. Хотя авторы указывают, что металлический кальций вызывает полимеризацию бутадиена, никаких данных ими не приведено.

В этом сообщении приводятся результаты исследования полимеризации различных мономеров под влиянием металлического кальция. Источником его был продукт неполного гидрирования кальция водородом. Гидрид кальция стехиометрического состава не вызывает полимеризацию. В табл. 1 приведены полученные нами экспериментальные данные.

Процесс полимеризации бутадиена протекает при сравнительно низкой температуре как в массе, так и в различных кислородсодержащих растворителях. В растворе в пиридине полимеризация не имеет места. Наиболее эффективно реакция идет на металлическом зеркале, образующемся при прогреве гидрида в вакууме. По данным ИК-спектроскопии* в полимерах полностью отсутствуют 1,4-цик-зенья. Основной структурной единицей полибутадиена являются 1,2-зенья (свыше 70%). Содержание их несколько увеличивается (до 87%) при проведении процесса в ТГФ — растворителе, характеризующемся высокой электронодонорной способностью. Изопрен полимеризуется кальцием с небольшой скоростью. Основной струк-

* ИК-спектры образцов полибутадиена снимали М. П. Тетерина и Э. И. Завадовская, которым авторы приносят благодарность.

турной единицей полизопрена являются 3,4-звенья (до 91%). Следует отметить, что содержание 1,2 (или 3,4) звеньев в полимерах, полученных даже в массе, в том числе и на металлическом зеркале, существенно выше, чем при полимеризации тех же мономеров под влиянием йодистого бутил-

Таблица 1

Полимеризация различных мономеров под влиянием металлического кальция, содержащегося в гидриде *
(Структура 1,4-цис отсутствует)

Опыт, №	Мономер	Растворитель	Условия полимеризации:		Выход полимера, %	Структура полимера, %			Ненасыщенность, % от теоретич.	[η]	T_g , °С	T размягч., °С
			температура, °С	время, часы		1,4-транс	1,2	3,4				
1	Бутадиен	—	5	48	57,4	21,5	78,5	—	85,3	6,1	—	—
2	То же	—	20	48	70,8	20,3	79,7	—	87,1	—	—	—
3	—	—	20	12	95**	30	70	—	88,7	—	—	—
4	»	Бензол	20	65	85	21,5	78,5	—	—	—	—	—
5	»	ТГФ	20	45	46,1	13	87	—	87,8	2,01	—	—
6	»	То же	20	45	62,5	13	87	—	—	2,42	—	—
7	»	»	—5	42	17,8	—	—	—	—	—	—	—
8	»	Диоксан	20	48	15,2	—	—	—	92	0,69	—	—
9	Изопрен	—	50	60	25	0	9	91	—	—	—	—
10	Стирол	—	35	—	22	—	—	—	—	—	—	—
11	То же	ТГФ	35	18	68	—	—	—	—	—	—	—
12	Метилметакрилат	—	35	18	95	—	—	—	—	—	80	—
13	То же	ТГФ	35	18	18	—	—	—	—	—	70	—

* На 10 мл мономера вводили 1 г гидрида, содержащего около 0,05 г металлического кальция. Соотношение мономер : растворитель = 1:1 (по объему), за исключением опыта 6, в котором соотношение бутадиен : тетрагидрофуран (ТГФ) = 10:1 (по объему); в опытах 1—3, 9, 10 и 12 полимеризация проводилась в массе.

** Полимеризация на металлическом зеркале.

кальция в растворе в ТГФ [2]. Полученные полимеры характеризуются пониженной ненасыщенностью, составляющей 83—85% от теоретич.

Как видно из табл. 1, полибутадиен, полученный полимеризацией в массе, имеет высокий молекулярный вес (около 10^6); при проведении процесса в растворе в ТГФ, и особенно в диоксане, молекулярный вес и выход полимера значительно ниже.

Из приведенных данных следует, что полимеры диенов, полученные под влиянием металлического кальция, аналогичны по микроструктуре полимерам, полученным под влиянием натрия, калия, рубидия и цезия, а также под влиянием лития в сильно полярных средах [4—8], так как основной структурной единицей полимерной цепи являются 1,2- (или 3,4) звенья. Такое направление полимеризации характерно для анионного процесса, протекающего по сильно поляризованной связи углерод — металл. В полном соответствии с микроструктурой цепи находятся данные о сополимеризации бутадиена со стиролом. Как при полимеризации без растворителя, так и в растворе в ТГФ сополимер, выделенный на начальной стадии, сильно обогащен стиролом (табл. 2). Аналогичные результаты

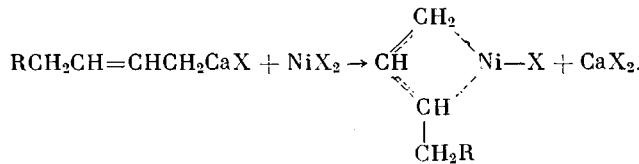
Таблица 2

Сополимеризация бутадиена со стиролом под влиянием кальция
(Содержание стирола в исходной смеси — 50 мол. %, температура полимеризации 20°)

Растворитель	Выход полимера, %	Содержание стирола в сополимере, %
Без растворителя	1,5	85,0
Тетрагидрофуран	4,2	78,3

получаются, как известно, при полимеризации в растворе в ТГФ под влиянием лития, натрия и литийорганических соединений [6, 9].

При дополнительном введении в систему безводного хлористого никеля образуется полибутадиен, содержащий 89 % 1,4-*цис*-звеньев и только около 5 % 1,4-*транс*-звеньев и 6 % 1,2-звеньев. Подобный эффект обусловлен реакцией перехода кротильных групп от кальция к атому никеля с образованием π -аллильной каталитической системы



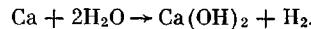
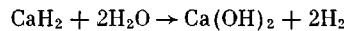
Последняя, как известно, является катализатором *цис*-полимеризации бутадиена [10].

Использованный нами катализатор вызывает также полимеризацию стирола и метилметакрилата, причем стирол полимеризуется лишь в присутствии электронодонорных соединений, например в ТГФ. Напротив, полимеризация метилметакрилата, более полярного мономера, протекает эффективнее в масле, чем в среде ТГФ. Полимеры метилметакрилата, полученные в масле и в присутствии ТГФ, имеют температуру размягчения 80 и 70° соответственно. Известно, что температура размягчения изотактического полиметилметакрилата равна 45°, а синдиотактического — 115°; блок-сополимеры синдио- и изотактической структуры размягчаются при 60—90° [11]. На основании этих данных можно сделать вывод, что полиметилметакрилат, полученный под влиянием кальция, является блок-сополимером синдио- и изотактической структуры.

Экспериментальная часть

Источником кальция был продукт неполного гидрирования его водородом. Для определения содержания металлического кальция в гидриде навеску последнего (около 1 г) разлагали водой.

Реакция протекает в соответствии с уравнениями



В ходе анализа определяли объем выделившегося водорода и объем HCl, пошедший на титрование образовавшейся гидроокиси кальция. Бутадиен-ректификат (99,2% C₄H₆) дополнительно осушали свежепрокаленной окисью алюминия и гидридом кальция. Изопрен-ректификат (99%) освобождали от стабилизатора, высушивали свежепрокаленной окисью алюминия, перегоняли в токе аргона и хранили над CaH₂. Стирол и метилметакрилат промывали 5%-ным водным раствором щелочи, водой, сушили прокаленной окисью алюминия и гидридом кальция, после чего перегоняли в вакууме над гидридом кальция. Растворители (бензол, тетрагидрофуран, дюксан-1,4) очищали по стандартной методике [14], перегоняли в токе аргона над гидридом кальция, отбирали фракции с т. кип. 80° (бензол), 65—66° (ТГФ) и 101° (дюксан-1,4). Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах. Дозировку компонентов проводили на распределительной гребенке в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги. Ампулы предварительно прогревали в вакууме, после чего в них при противотоке аргона вводили навески гидрида и растворителя. Мономер вводили в вакууме переконденсацией из мерника. В отдельных опытах ампулы с гидридом дополнительно прогревали в вакууме. При этом на холодных стенках ампулы образовывалось металлическое зеркало. В этих случаях мономер и растворитель вводили после отпаривания нижней части ампулы, содержащей гидрид. Полимеризация шла на образовавшемся зеркале. Полимеры осаждали метанолом, очищали переосаждением из бензольных растворов метанолом, после чего тщательно высушивали. В полученных образцах определяли микроструктуру (методом ИК-спектроскопии), ненасыщенность по реакции с хлоридом [12] и вязкость. Содержание стирольных звеньев в сополимере определяли спектроскопически на приборе СФ-4 [13].

Выводы

1. На примере диенов, акриловых эфиров и стирола показано, что металлический кальций, содержащийся в продукте неполного его гидрирования водородом, является катализатором процесса анионной полимеризации. Образующиеся полимеры бутадиена и изопрена преимущественно построены из 1,2- и 3,4-звеньев соответственно.

2. В присутствии металлического кальция и безводного хлористого никеля получается 1,4-циклоолибутадиен, что связано с переходом кротильных групп от кальция к атому никеля с образованием соответствующих производных.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Тогчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Kistler, F. Schue, J. P. Dole-Robbe, A. Maillard, M. Brini, Bull. soc. chim. France, 1964, 49.
2. Е. И. Тинякова, Э. З. Эйвазов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1508.
3. J. P. Kistler, Bull. soc. chim. France, 1965, 764.
4. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, Докл. АН СССР, 115, 816, 1957.
5. А. А. Коротков, Международный симпозиум по высокомолекулярным соединениям, Прага, 1957.
6. D. J. Kelly, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 81, 1597, 1959.
7. A. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci., 42, 299, 1960.
8. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.
9. Ю. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
10. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
11. T. G. Fox, B. S. Gaggett, J. Amer. Chem. Soc., 80, 768, 1958.
12. T. S. Lee, J. M. Kolthoff, A. Mairs, J. Polymer Sci., 2, 220, 1947.
13. Л. М. Пырков, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. общ. химии, 29, 2750, 1959.
14. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 678.6

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРААМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

B. B. Коршак, M. M. Тепляков, R. D. Федорова

Полибензимидазолы представляют собой большую группу гетероциклических полимеров, обладающих исключительно высокой термостойкостью [1, 2]. Наиболее подробно исследованы полимеры этого типа, получаемые на основе диаминобензидина [3—9], однако они нерастворимы в обычных органических растворителях, что весьма затрудняет их изучение и применение. Для выяснения возможности улучшения растворимости, а также механических характеристик и, в частности, эластичности полибензимидазолов, нами были получены полимеры на основе тетрааминов, содержащих метильные заместители в бензольном ядре. Для этого были синтезированы 3,3'-диаминотолидин (ДАТ) и 3,3',4,4'-тетрааминодитолилметан (ТАДТ), которые были превращены в соответствующие полибензимидазолы поликонденсацией с дифениловыми эфирами ряда дикарбоновых кислот по ре-