

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

*С. Л. Сосин, Л. В. Джаси, Б. А. Антипова,  
Б. В. Коршак*

Из диалкенильных производных ферроцена наиболее доступен 1,1'-дивинилферроцен (ДВФ), который легко получается по методике [1] дегидратацией в вакууме 1,1'-ди-( $\alpha$ -оксиэтил)ферроцена (ДОФ).

В развитие предыдущих исследований по синтезу ферроценсодержащих полимеров [2], в настоящей работе изучена склонность ДВФ к полимеризации в различных условиях и некоторые свойства ранее неописанных полимеров из ДВФ и ДОФ.

Таблица 1

## Полимеризация 1,1'-дивинилферроцена \*

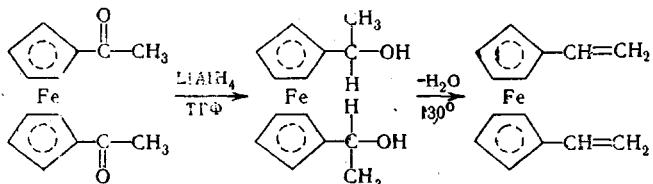
Катализатор	Количество катализатора, вес. %	Растворитель	T, °C	Продолжительность, часы	Выход полимера, %		
					общий	нерасторимого	растворимого
Без катализатора	—	Бензол	80	4	0,36		
ДАК **	1	»	80	4	98	90	8
Эфират $BF_3$	2	»	80	1	85	40	45 ***
»	1	»	20	18	75	60	15
Бутиллитий	1,5	Диэтиловый эфир	0	1	13	11,3	1,7
$Al(iso-C_4H_9)_3 \cdot TiCl_4$	5	Бензол	20	5	26,3	23	3,3
$Al/Ti = 1 : 1$							
$Al(iso-C_4H_9)_3 \cdot TiCl_4$	5	»	20	4	45,7	35,7	10
$Al/Ti = 3 : 1$							

\* Количество мономера в каждом опыте 1,5–3 г, растворителя 15–30 мл.

\*\* Дивинтил азо-бис-изомасляной кислоты.

\*\*\* Мол. вес 35 000 (эбулиоскопически в бензоле), т. пл. 360–380° (термомеханическая кривая).

Исходным соединением служил 1,1'-диацетилферроцен, восстановляемый алюмогидридом лития по методикам [3, 4]:



ДВФ, получавшийся в виде красных кристаллов с т. пл. 40–41° [1] полимеризовали в условиях, приведенных в табл. 1.

Полимеризацию в присутствии радикальных инициаторов проводили в вакуумированных ампулах (остаточное давление  $10^{-5}$  мм), в присутствии ионных — в открытой системе при перемешивании в атмосфере аргона в абсолютированных растворителях.

Полимеры получали в виде темно-желтых порошков после переосаждения из бензола петролейным эфиром.

После высушивания и определения суммарного выхода растворимую в бензоле часть извлекали в аппарате Сокслетта.

Данные элементарного анализа растворимых и нерастворимых полимеров близки друг к другу и к вычисленным для элементарного звена ДВФ.

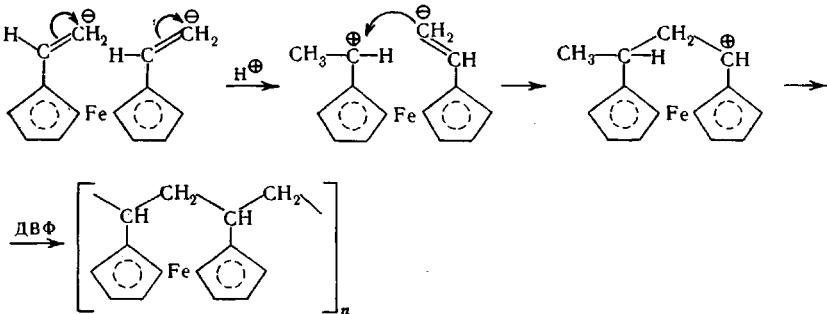
Найдено, %: для нерастворимого полимера, полученного по радикальному механизму С 71,03; Н 5,84; Fe 22,25; то же для растворимого: С 70,94 Н 6,25; Fe 23,45; для растворимого, полученного по катионному механизму: С 70,46; Н 5,88; Fe 23,02.  $C_{14}H_{14}Fe$ . Вычислено, %: С 70,62; Н 5,93; Fe 23,25.

В ИК-спектрах полимеров отсутствует поглощение в области  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), интенсивно проявляющееся в спектре исходного ДВФ. Исчезают также полосы  $995$  и  $905\text{ cm}^{-1}$  (деформационные колебания группы  $\text{C}=\text{C}$ ), но сохраняется полоса  $3095\text{ cm}^{-1}$  (связь С—Н в ферроценовом ядре) [5].

Полимеры из ДВФ, как и ранее полученные [2] циклолинейные (циклоцепные) полимеры из 1,1'-дизопропенилферроцена (ДПФ) термостойки в инертной атмосфере до  $450^\circ$ .

В отличие от ДПФ, полимеризация ДВФ протекает со значительным образованием нерастворимых в бензole и обычных органических растворителях полимеров, особенно при радикальной полимеризации, в которой ДВФ проявляет большую склонность. Так в присутствии ДАК из ДПФ образуется только растворимый полимер с выходом 27,5% (за 25 час) [2], тогда как конверсия ДВФ за 4 часа составляет 98% (преимущественно нерастворимый полимер). Полимеризация по катионному механизму протекает для обоих мономеров с близкими выходами (75—85%), причем опять-таки из ДПФ получается только растворимый полимер (мол. вес 25 000) [2], а из ДВФ — смесь обоих типов в равном соотношении (мол. вес растворимой части 35 000).

Для образования растворимых полимеров из несопряженных диенов, каким является ДВФ, так же как и для ДПФ, может быть принята для катионной полимеризации схема, учитывающая участие в реакции иона  $\alpha$ -ферроцинилкарбония и приводящая к циклолинейным (циклоцепным) полимерам в результате интрамолекулярной циклизации [2,6—8]:



Образование нерастворимых полимеров происходит, по-видимому, за счет передачи цепи на полимер при электрофильной атаке катионным концом цепи электронно-донорного ферроценового ядра [9,10] в полимере, что приводит к спшивке макромолекул этими ядрами. Этот процесс не реализуется в случае ДПФ, вероятно, вследствие пространственных затруднений, создаваемых метильными и метиленовыми группами, блокирующими реакционный центр. Для ДВФ передача цепи облегчается как в результате меньшей пространственной блокировки, так и вследствие большей активности вторичного иона ферроцинилкарбония по сравнению с третичным для ДПФ. Эти же факторы влияют, очевидно, и на процесс поликонденсации [2,11], который в случае ДПФ приводит к растворимым полимерам «лестничной» структуры, а для ДВФ — к смеси таких растворимых и нерастворимых полимеров (табл. 2).

Для растворимого полимера, полученного при поликонденсации ДОФ найдено, %: С 69,82; Н 6,29; Fe 22,71. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Fe. Вычислено, %: С 70,62; Н 5,93; Fe 23,45. Найденный состав отвечает элементарному звену «лестничной» структуры, в которой ферроценовые ядра связаны друг с другом двумя 1,1-этановыми мостиками.

В ИК-спектрах полимеров исчезает поглощение 3400 см<sup>-1</sup> (ОН-группа), имевшееся в исходном мономере.

Таблица 2

**Поликонденсация  $\alpha$ -оксиалкильных производных ферроцена  
в присутствии эфирата BF<sub>3</sub> в бензоле при 80°  
(Количество катализатора 2–3 вес. %)**

Исходное соединение	Продолжительность, часы	Выход полимера, %		Мол. вес збульио- скопиче- ски в бен- золе	T <sub>разм.</sub> , °C
		раство- римого	нераст- воримого		
1,1'-Ди-( $\alpha$ -оксизопропил)ферроцен	1	83	—	77 000	280–300
1,1'-Ди-( $\alpha$ -оксиэтил)ферроцен	4 *	21	17,4	31 000	220–260 (по термо- механиче- ским кри- вым)

\* Выделявшуюся воду собирали в ловушку Дина – Старка.

Для определения константы скорости радикальной полимеризации ДВФ была проведена серия опытов при разной длительности в присутствии ДАК, в бензоле, в вакуумированных ампулах ( $10^{-5}$  мм), при 70°. Ход полимеризации контролировали гравиметрически после переосаждения полимера метанолом и высушивания в вакууме (суммарно для растворимой и нерастворимой части). Из наклона прямой, отвечающей уравнению  $k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{100 - x}$  (при конверсии мономера  $x$  до 10%), была найдена константа скорости полимеризации  $k = 0,57 \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

Для принятых в условиях опытов концентраций ДВФ (0,8 моль/л) и инициатора (0,011 моль/л) общая скорость полимеризации  $v = k [M][I]^{\frac{1}{2}}$  была найдена равной  $0,5 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>. Эта величина почти в два раза меньше той, которая следует (для указанных концентраций) из [12] для радикальной полимеризации винилферроцена (при использовании дилатометрического метода).

Если это различие обусловлено не разной степенью точности методик, то оно, вероятно, может быть связано с реакциями передачи и обрыва цепи и образованием спиральных структур, что характерно для ДВФ.

### Выходы

1. Исследована полимеризация в различных условиях 1,1'-дивинилферроцена и поликонденсация 1,1'-ди-( $\alpha$ -оксиэтил)ферроцена и обнаружена склонность обоих мономеров к образованию спиральных структур.

2. Полученные данные сопоставлены с результатами катионной полимеризации 1,1'-дизопропенилферроцена и предложено объяснение наблюдаемых различий.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VIII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. U. D. Rausch, A. Siegel, J. Organomet. Chem., **11**, 317, 1968.
2. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, **179**, 1124, 1968.
3. P. J. Graham, R. V. Lindsay, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3416, 1957.
4. T. A. Mashburn, Ch. R. Hauser, J. Organ. Chem., **26**, 1671, 1961.
5. Ch. Pittman, J. Polymer Sci., **B6**, 19, 1968.
6. N. D. Field, J. Organ. Chem., **25**, 1006, 1960.
7. C. S. Marvel, E. I. Gall, J. Organ. Chem., **25**, 1784, 1960.
8. M. Marek, M. Boosova, D. Doscoilova, J. Polymer Sci., **C16**, 971, 1967.
9. А. Н. Несмиянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1962, 1932.
10. K. Schlogl, A. Mohor, Monatsh. Chem., **92**, 219, 1961.
11. A. Wende, H. I. Lorkowsky, Plaste und Kautschuk, **10**, 32, 1963.
12. M. G. Baldwin, H. E. Johnson, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 2091, 1967.

УДК 678.742:539

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА

G. A. Запорожская, A. L. Коварский, B. C. Пудов,  
A. M. Вассерман, A. L. Букаченко

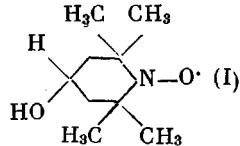
В настоящее время огромное внимание уделяется исследованию процессов деструкции и стабилизации полимеров: подробно изучаются химический механизм процесса и его отдельные элементарные стадии [1]. Однако остается неясной физическая картина процесса: неясно, в каких областях — аморфной или кристаллической — идет деструкция и как изменяется при этом структура полимера и молекулярная подвижность полимерных цепей [2].

В настоящей работе влияние термоокислительной деструкции на молекулярную подвижность полипропилена исследовалось по изменению частоты вращения стабильного радикала, помещенного в полимерную матрицу (метод парамагнитного зонда [3]), а также по изменению коэффициента диффузии пропилена через пленку полипропилена.

### Экспериментальная часть

В работе использовали изотактический полипропилен (ИПП) с молекулярным весом 200 000. Тонкие пленки полимера (50 мк) готовили прессованием в инертной атмосфере. Окисление проводили при 130° и  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст. Время окисления изменяли от 15 до 240 мин. В качестве парамагнитного зонда использовали стабиль-

ный азотокислый радикал



Для введения радикала в полимер пленки после их окисления выдерживали в парах радикала. Концентрация парамагнитных частиц в образцах составляла  $10^{16}$ — $10^{17}$  спин/ $\text{см}^3$ . Спектры ЭПР при разных температурах записывали на радиоспектрометре ЭПР-12. Частоту вращения радикала-зонда определяли по формулам, данным в [3].

Коэффициенты диффузии ( $D$ ) пропилена определяли обычным десорбционным методом с применением в качестве детектора комбинированного масс-спектрометра-хроматографа (хромасс-2) по методике, описанной в [4]. Для определения степени кристалличности полимера применяли методы рентгенографии и ИК-спектроскопии. Из данных ИК-спектроскопии степень кристалличности рассчитывали по соотношению интенсивностей полос поглощения при  $846$  и  $1171 \text{ см}^{-1}$  [5], из данных рентгенографии — по соотношению площадей, соответствующих аморфной и кристаллической области на микрофотометрической кривой [6].