

стройки элементов кристаллической решетки полимера в процессе его деформации (растяжения), в результате чего возникают высокоориентированные участки цепи, обусловливающие эффект упрочнения. У сополимеров, полученных в две стадии и характеризующихся более регулярным расположением в цепи кристаллических участков, подобная перестройка и способность к ориентации в значительной степени затруднены. О большей жесткости структуры в последнем случае свидетельствуют также более низкие эластические свойства.

### Выводы

1. Изучены свойства термопластичных блок-полиуретанов, полученных одно- и двухстадийным способами.

2. Показано, что полимеры, синтезированные в две стадии, имеют более узкий температурный интервал плавления, а также более низкие значения теплоемкости в результате большей упорядоченности в расположении звеньев макромолекул, обусловливающей более совершенную кристаллическую структуру.

3. Полиуретаны, полученные одностадийным способом, отличаются более высокими прочностными характеристиками, что объяснено большей легкостью перестройки при деформации кристаллической решетки, приводящей к возникновению высокоориентированных участков цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука

им. С. В. Лебедева

Институт органической и физической  
химии имени А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию  
18 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., А13, № 3, 1971.
2. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
3. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1968.

УДК 541.64:678.745

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Т. Н. Казанская, Д. Е. Ильина, Г. П. Карпацева,  
Б. А. Кренцель*

В литературе известны сообщения о полимеризации некоторых полярных мономеров, в частности виниловых соединений [1, 2], альдегидов [3] и окисей алкиленов [2] под действием ацетилацетонатов переходных металлов. Однако число этих сообщений ограничено, а механизм реакций изучен пока недостаточно. Предполагается, что полимеризация виниловых мономеров идет радикально, а альдегидов — по анионно-координационному механизму.

Нами впервые установлено, что ацетилацетонаты некоторых переходных металлов инициируют полимеризацию также и алкиленсульфидов, проходящую с раскрытием трехчленного гетероцикла. В данной работе рассматриваются некоторые вопросы полимеризации пропиленсульфида под действием ацетилацетонатов переходных металлов и сравнительная активность в этой реакции серу- и кислородсодержащих гетероциклов.

## Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Пропиленсульфид (ПС) сушили гидридом кальция, разгоняли на ректификационной колонке (т. кип. 74,0—74,5° С/758 мм,  $n_D^{19}$  1,4736), затем переконденсировали на вакуумной установке в мерник, оттуда в предварительно отренированные и прогретые ампулы. Чистота мономера, определенная хроматографически, составляла 99,95%. Единственной примесью являлась окись пропилена.

Окись пропилена (ОП) кипятили над KOH, перегоняли на ректификационной колонке (т. кип. 34,7—35,0° С/760 мм,  $n_D^{20}$  1,3661), сушили гидридом кальция.

Толуол очищали по обычной методике, затем дополнительно сушили сначала натрием, потом гидридом кальция, переконденсировали в мерник, оттуда в ампулы. Содержание воды по Фишеру составляло менее 0,01%.

### Выход полимера и молекулярный вес ППС при полимеризации ПС на ацетилацетонатах переходных металлов \*

M (ацац) <sub>x</sub>	Конверсия ПС в полимер, % вес.**	Мол. вес ППС	Конверсия ПС в полимер, % вес. ***	Мол. вес ППС
Cu (ацац) <sub>2</sub>	16,7	$2 \cdot 10^3$	56,3	$22 \cdot 10^3$
Ni (ацац) <sub>3</sub>	17,5	—	58,0	—
Co (ацац) <sub>2</sub>	14,5	—	47,0	—
Co (ацац) <sub>3</sub>	16,1	—	63,5	—
Mn (ацац) <sub>3</sub>	Следы	—	8,4	$2 \cdot 10^3$
Cr (ацац) <sub>3</sub>	1,8	$1,1 \cdot 10^5$	—	—
V (ацац) <sub>3</sub>	0	—	—	—
Fe (ацац) <sub>3</sub>	0	—	—	—

\* Растворитель — толуол, концентрация инициатора 3 мол. %, температура полимеризации 65°, продолжительность реакции 30 час.

\*\* Начальная концентрация ПС 3,2 моль/л.

\*\*\* Начальная концентрация ПС 6,3 моль/л.

Примечание. ППС, полученный на ацетилацетонатах никеля и кобальта — темно-окрашенный полимер, почти нерастворимый в бензole, поэтому определить его молекулярный вес не удалось.

Ацетилацетонаты переходных металлов были синтезированы по известным методикам [4], перекристаллизованы и высушены до постоянного веса.

Полимеризацию проводили в вакууме в запаянных ампулах со специальным отводом для снятия спектров ЭПР в течение 30 час. при 65°, после чего ампулы вскрывали, полимер осаждали в подкисленный HCl метанол, переосаждали из бензольного раствора в метанол и сушили в вакууме до постоянного веса. При полимеризации ОП из вскрытой ампулы отгоняли непрореагировавший мономер и растворитель, полимер промывали метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Полученные полимеры ПС представляют собой окрашенные вязкие масла, воскообразные или каучукоподобные вещества, интенсивность окраски которых меняется в зависимости от использованного инициатора. Содержание серы в полимере по данным элементарного анализа 43,4% (расчетное 43,2%).

Характеристическую вязкость полипропиленсульфида (ППС) определяли в бензоле при 25°, молекулярный вес рассчитывали по формуле [5]  $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} M_w^{0,86}$  дж/г.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре типа РЭ 13-01 до полимеризации и в процессе полимеризации.

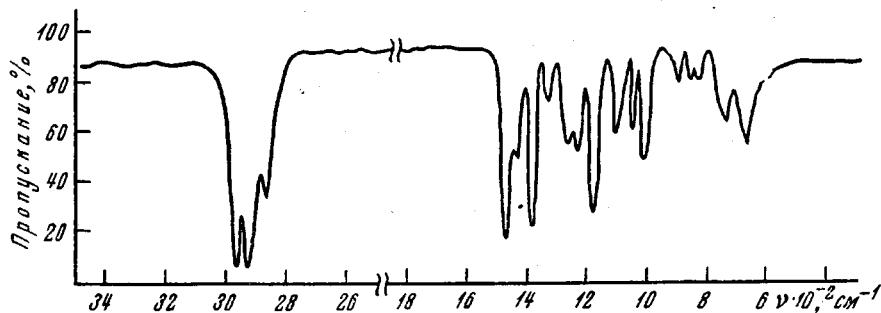
ИК-спектры ППС снимали в пленке на пластинке KBr на приборе UR-20.

### Результаты опытов и их обсуждение

В качестве инициаторов полимеризации ПС были использованы ацетилацетонаты Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Co<sup>+3</sup>, Ni<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Mn<sup>+3</sup>, V<sup>+3</sup> и Fe<sup>+3</sup>.

Результаты опытов представлены в таблице. Из этих данных следует, что наиболее активны при полимеризации ПС ацетилацетонаты Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Co<sup>+3</sup> и Ni<sup>+3</sup>, менее активны ацетилацетонаты Mn<sup>+3</sup> и Cr<sup>+3</sup>. Неактивными в наших условиях оказались ацетилацетонаты V<sup>+3</sup> и Fe<sup>+3</sup>. Дальнейшее повышение концентрации ПС до 8,5 моль/л, как это было установлено при полимеризации ПС на Cu(ацац)<sub>2</sub>, не приводит ни к увеличению выхода ППС, ни к увеличению его молекулярного веса.

ИК-спектр ППС, полученного под действием ацетилацетонатов переходных металлов, соответствует ИК-спектрам ППС, полученного на других катализитических системах [6, 7]. В ИК-спектре (рисунок) наблюдаются полосы, характеризующие структурный элемент  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ : 1456, 1377 и  $1180 \text{ cm}^{-1}$ . Валентные колебания С—Н в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -группах пред-

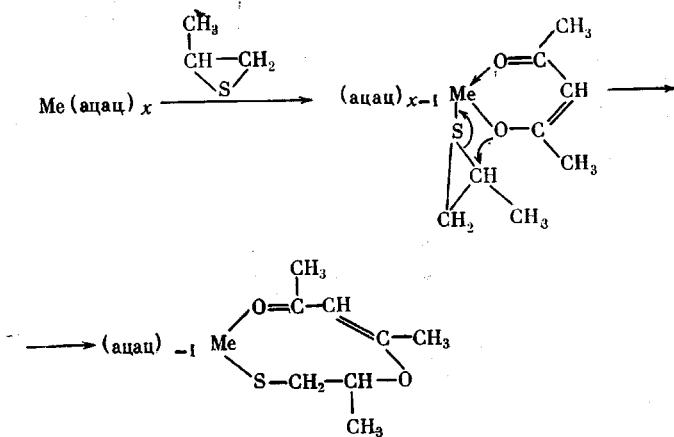


ИК-спектр полипропиленсульфида, полученного на ацетилацетонате хрома  
ставлены полосами  $2870$ ,  $2923$  и  $2962 \text{ cm}^{-1}$ . Полосы  $685$  и  $735 \text{ cm}^{-1}$  относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям С—S-связи.

Для качественного сравнения реакционной способности кислород- и серосодержащих трехчленных гетероциклов в реакции полимеризации с раскрытием цикла под действием ацетилацетонатов переходных металлов были проведены опыты по полимеризации ОП на  $\text{Cu}(\text{ацац})_2$ ,  $\text{Co}(\text{ацац})_2$ ,  $\text{Co}(\text{ацац})_3$  и  $\text{Mn}(\text{ацац})_3$  в тех же условиях. При этом были получены значительно меньшие выходы полимеров (например при использовании в качестве инициатора  $\text{Cu}(\text{ацац})_2$  было получено 9,1% полипропиленоксида и 56,3% ППС).

Можно предположить, что в процессе полимеризации происходит восстановление переходного металла до состояния низшей валентности. Это подтверждается фактами, полученными при исследовании спектров ЭПР хелатных комплексов меди ( $\text{Cu}^{+2}$ ) как до, так и во время полимеризации в гомогенной среде. Сигнал, характерный для  $\text{Cu}^{+2}$  (конфигурация  $3d^9$ ), в процессе полимеризации исчезает, что может быть связано с восстановлением металла до состояния  $\text{Cu}^{+1}$ . Подтверждением этого предположения может также служить резкое изменение цвета комплексов во время реакции в тех случаях, когда полимеризация проходит с ощутимыми выходами.

Обычные радикальные инициаторы не вызывают полимеризацию ПС. Можно предположить, что в наших условиях, так же как и при полимеризации альдегидов, полимеризация ПС под действием ацетилацетонатов переходных металлов идет по анионно-координационному механизму.



## Выходы

1. Впервые показана возможность получения полимеров алкиленсульфидов под действием ацетилацетонатов переходных металлов на примере полимеризации пропиленсульфида.

2. Установлено, что серусодержащие циклы более активны при полимеризации под действием ацетилацетонатов переходных металлов в данных конкретных условиях, чем аналогичные кислородсодержащие циклы.

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

Поступила в редакцию  
19 XII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Otsu, N. Minamii, J. Nishikawa, J. Macromolec. Sci., A2, 905, 1968.
2. Y. Nishikawa, T. Otsu, Makromolek. Chem., 128, 276, 1969.
3. T. Otsu, J. Nishikawa, S. Watanuma, Makromolek. Chem., 115, 278, 1968.
4. W. C. Fernelius, L. E. Blanch, Inorganic syntheses, 5, 130, 1957; R. G. Charles, там же 7, 183, 1963; M. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3188, 1959.
5. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 141, 1966.
6. P. S. Nevin, E. M. Pearce, J. Polymer Sci., B3, 487, 1965.
7. H. Ito, Sh. Sakai, I. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, 71, 288, 1968.

УДК 678.762:542.943

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТРАНС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, В. Я. Богомольный*

Процессы окисления полидиенов и, в частности полибутадиена, довольно широко изучены [1]. Однако большинство имеющихся данных относятся к окислению натурального каучука, полизопренов и *цикло*-1,4-полибутадиена [2—4]. Нами проведено спектроскопическое изучение процесса старения *транс*-1,4-полибутадиена.

Известно [5—8], что этот регулярный полимер может существовать в двух кристаллических модификациях, определены их температуры плавления, степень кристалличности, кинетика плавления; изучена ориентация кристаллитов и поворотно-изомерный механизм кристаллизации. При исследовании колебательных спектров *транс*-1,4-полибутадиена были обнаружены «аморфные» и «кристаллические» полосы поглощения, а также полосы, которые можно отнести к соответствующим поворотным изомерам. Так, полосы 1340, 1235, 1051, 772, 445  $\text{cm}^{-1}$  характеризуют кристаллическую часть полимера, а полосы 1350 и 1308  $\text{cm}^{-1}$  аморфную.

Представляло интерес изучить механизм окисления полимера и влияние этого процесса на аморфную и кристаллическую часть полимера. С этой целью нами был исследован *транс*-1,4-полибутадиен, полученный полимеризацией бутадиена под влиянием комплекса  $\text{AlCl}_3 - \text{VCl}_4$  в присутствии электронодонора (тиофен) [9]; молекулярный вес  $2,5 \cdot 10^6$ . Изучали свежеприготовленные пленки, отлитые из раствора в  $\text{CCl}_4$ , толщиной  $\sim 50 \text{ мк}$ , а также пленки, хранившиеся на воздухе при комнатной температуре. Степень кристалличности образцов количественно определяли рентгенографическим методом [6], а также оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения 1235 и 1308  $\text{cm}^{-1}$ , которые чувствительны к изменению кристалличности.

На рисунке приведены ИК-спектры исходного образца и того же образца после месячного хранения при комнатной температуре. В соответствии с известными данными в области 1600—1800  $\text{cm}^{-1}$  появляется ряд полос