

3. Увеличение структурно-чувствительного коэффициента ν при переходе от расслаивания сварных соединений к их когезионному разрушению обусловлено понижением степени кристалличности и ориентации полимера в процессе сварки, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

2-й Московский медицинский институт
им. Н. И. Пирогова
Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, С. А. Абасов. Высокомолек. соед., 3, 441, 450, 1961; Физика твердого тела, 4, 2184, 1962.
- С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, М. Г. Додин. Пласт. массы, 1968, № 5, 66.
- М. Г. Додин, С. Б. Ратнер. Пласт. массы, 1969, № 4, 68.
- В. И. Мишустин, В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий. Пласт. массы, 1969, № 10, 33.
- В. Б. Тихомиров. Математические методы планирования эксперимента при изучении нетканых материалов, изд-во «Легкая индустрия», 1968.
- S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, J. Polymer Sci., 18, 17, 1955.
- S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting, Chem. Revs., 57, 665, 1957.
- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев. Прочность и разрушение высокоэластических материалов, изд-во «Химия», 1964.

УДК 541.64:678.86

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕТИЛЕНФЕРРОЦЕНИЛЕНА С АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

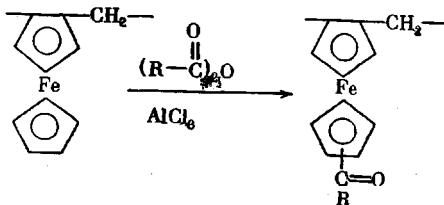
E. A. Калениников, T. P. Вишнякова

Химическая модификация высокомолекулярных соединений, позволяющая изменять их физико-химические свойства, представляет как теоретический, так и практический интерес.

Данные о взаимодействии полимеров ферроцена с ангидридами кислот отсутствуют в литературе.

Настоящая работа посвящена изучению реакции полиметиленферроценилена [1] ($M_n \sim 5000$, т. пл. 143–148°) с ангидридами кислот.

Взаимодействие полиметиленферроценилена (I) с ангидридами уксусной, пропиновой и бензойной кислот сопровождалось образованием растворимых карбонилсодержащих полимеров (II), протекающим по схеме



(где R = CH₃, C₂H₅ и C₆H₅). Наряду с растворимыми наблюдалось образование и нерастворимых продуктов (III).

Таблица 1

Влияние условий реакции на выход продуктов ацетилирования полиметилен-ферроценилена
 (Количество I — 0,015, растворителя — 1,3 г-моля)

Опыт, №	Условия опытов			Выход полимеров, %		
	исходные компоненты *, г-моль		Продолжительность, часы	Температура, °C	II растворимый	
	(CH ₃ CO) ₂ O	катализатор			III нерасторови- мый	
1	0,21	0,0124	0,2	100	5,0	8,35
2	0,21	0,0124	0,3	100	3,3	10,0
3	0,21	0,0124	1,0	100	1,6	20,0
4	0,21	0,0124	2,0	100	—	31,7
5	0,015	0,0124	3,0	40	—	—
6	0,03	0,0124	3,0	40	—	—
7	0,06	0,0124	3,0	40	—	—
8	0,015	0,015	0,5	25	8,5	83,4
9	0,015	0,045	0,5	25	40,0	50,0
10	0,015	0,045	1,5	25	31,0	59,0
11	0,015	0,045	5,0	25	14,0	80,0
12	0,015	0,045	0,5	40	29,5	60,0

* Опыты 1–4 проводили без растворителя в присутствии катализатора H₃PO₄; опыты 5–7 проводили в растворе в CH₂Cl₂ в присутствии катализатора H₃PO₄; опыты 8–12 проводили в растворе в бензole в присутствии безводного AlCl₃.

Экспериментальные данные ацетилирования полимера I в среде уксусного ангидрида [2], представленные в табл. 1, показали, что максимальный выход растворимого полимера II составил 5 %. В этих же условиях выход нерастворимого полимера III был равен 8,35 %. Увеличение продолжительности реакции от 0,2 до 2 час. приводило к уменьшению выхода II от 5,0 до 0,05 % и увеличению выхода нерастворимого полимера III от 8,4 до 31,7 %. В случае использования в качестве растворителя хлористого метилена образования продуктов ацетилирования не наблюдалось.

Известно [3], что ароматические соединения в присутствии безводного AlCl₃ могут ацетилироваться уксусным ангидридом (мольное отношение ангидрид: AlCl₃ = 1 : 3). В аналогичных условиях была проведена реакция полимера I с уксусным ангидридом.

При оптимальных условиях получения II (25°, продолжительность 0,5 часа) выход его составил 40,0 % (табл. 1). Увеличение продолжительности реакции от 0,5 до 5,0 час. и повышение температуры реакции от 25 до 40° приводило к уменьшению выхода растворимого полимера II и к повышению выхода III. С уменьшением мольного соотношения ангидрид: AlCl₃ от 1 : 3 до 1 : 1 выход II уменьшался, а выход нерастворимого полимера III увеличивался.

Взаимодействием I с пропионовым и бензойным ангидридами были получены карбонилсодержащие производные — растворимые (IV, VI) и нерастворимые (V, VII) в органических растворителях (условия те же, что и оптимальные при ацетилировании I уксусным ангидридом в присутствии безводного AlCl₃).

При взаимодействии I и фталевого ангидрида в присутствии безводного AlCl₃ (25°, продолжительность 0,5 часа) был получен нерастворимый карбонилсодержащий полимер IX. Во избежание образования фталидов [4] реакцию проводили при мольном соотношении ангидрид и безводный AlCl₃ = 1 : 2,3.

Для установления структуры продуктов реакции был определен их элементарный состав, сняты ИК-спектры и для растворимых полимеров II, V и VI проведены реакции с солянокислым гидроксиламином [5].

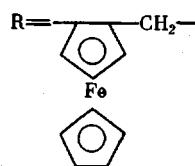
В ИК-спектрах как растворимых так и нерастворимых в органических растворителях полимеров присутствовали полосы поглощения 820, 1410 cm^{-1} , характерные для ферроценовых структур, и 1600—1680 cm^{-1} , характерные для карбонильных групп.

Для растворимого VI и нерастворимого VII бензоилированного полимера в ИК-спектрах присутствовали полосы поглощения 700—720 и 1500—1600 cm^{-1} .

В ИК-спектре нерастворимого полимера VIII, для которого характерно увеличение общего фона поглощения и отсутствие четких областей поглощения бензольного кольца, присутствовали полосы поглощения 820, 1410 cm^{-1} (ферроценовые структуры), 1600—1680 cm^{-1} (карбонильные группы) и 1000, 1100 cm^{-1} ; последние указывают на наличие в полимере незамещенных циклопентадиенильных колец.

Таблица 2

Характеристика продуктов взаимодействия полиметиленферроцилена с ангидридами кислот



Пронум	Предполагаемая структура звена полимера	Т. размгч.*, °C	Мол. вес (эбулио- скопически в бензоле)	Содержание **, %		
				C	H	Fe
II	$\begin{array}{c} -R- \\ \\ O=C-CH_3 \end{array}$	118—126	5000—6000	65,75 65,1	5,37 5,0	23,55 23,25
III	$\left[\begin{array}{c} -R- \\ \\ O=C-CH_3 \end{array} \right]_n -R-$ (n > 4) $\begin{array}{c} \\ C-CH_3- \end{array}$	н. пл.	н. р	67,93 66,97	5,15 5,07	21,3 23,56
IV	$\begin{array}{c} -R- \\ \\ O=C-C_6H_5 \end{array}$	108—113	5000—6000	67,0 66,2	6,0 5,52	22,26 21,95
V	$\left[\begin{array}{c} -R- \\ \\ O=C-C_6H_5 \end{array} \right]_n -C-C_6H_5$	н. пл.	н. р	67,4 68,3	5,62 5,69	22,23 22,7
VI	$\begin{array}{c} -R- \\ \\ O=C-C_6H_5 \end{array}$	120—130	2700—3500	70,9 71,6	4,9 4,64	19,0 18,45
VII	$\left[\begin{array}{c} -R- \\ \\ O=C-C_6H_5 \end{array} \right]_n -C-C_6H_5$	н. пл.	н. р	71,5 72,3	5,1 4,68	18,0 18,67
VIII	$-R-\left[\begin{array}{c} -R- \\ \\ \text{C}_6H_5-C=O \\ \\ C_6H_5-C=O \end{array} \right]_2$	н. пл.	н. р	68,5 68,7	5,0 4,21	18,84 19,56

* н. пл — не плавится; н. р — нерастворим.

** В числителе — найдено; в знаменателе — вычислено для предполагаемой структуры.

В оксинах, полученных взаимодействием растворимых карбонилсодержащих полимеров II, IV и VI с солянокислым гидроксиламином, найденное содержание азота (5,4; 4,9 и 4,0% соответственно) близко к вычисленному (5,82; 5,21 и 4,42% соответственно). Это дает основание считать, что в предполагаемых структурах II, IV и VI на одно элементарное звено приходится в среднем по одной карбонильной группе — COR'.

Из данных табл. 2, видно, что для нерастворимых продуктов взаимодействия полимера I с ангидридами кислот найденный элементарный состав не вполне удовлетворительно совпадал с вычисленным, что, вероятно, обусловлено возможностью целого ряда превращений ферроценовых структур в присутствии AlCl_3 (отщепление от них циклопентадиеновых колец, алкилирование их циклопентадиеновыми кольцами и др.) [6, 7].

На основании данных элементарного анализа и ИК-спектров нерастворимых карбонилсодержащих полимеров можно предположить, что продукты III, V, VII образуются из растворимых полимеров III, IV, VI за счет конденсации карбонильных групп с частичным сохранением их в нерастворимых структурах.

Нерастворимый продукт VIII, вероятно, образуется за счет конденсации фталевого ангидрида и полимера I с частичным сохранением незамещенных циклопентадиенильных колец.

Экспериментальная часть

Взаимодействие полиметиленферроцилена с ангидридом уксусной кислоты. Реакцию проводили в трехгорной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником.

К 10 г I и 5,1 г уксусного ангидрида, растворенных в 50 мл бензола при 25° и энергичном перемешивании, добавляли в течение 2 мин. 20 г безводного AlCl_3 .

После перемешивания реакционной массы в течение 30 мин. при 25°, раствор бензола декантывали, а осадок обрабатывали 10%-ной HCl , переносили на фильтр Шотта, где последовательно промывали 10%-ным NH_4OH , водой и после предварительного высушивания бензолом. Из соединенных вместе растворов в бензоле тщательно промытых 5%-ным раствором NaHCO_3 и дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и высушивших над безводным Na_2SO_4 , осаждали гексаном (1 : 5) растворимый ацетилированный полимер II. Полимер был очищен обычным методом и высущен в вакууме до постоянного веса (остаточное давление 60 мм, 50°, выход 40,0%). Осадок, тщательно измельченный, отмытый от ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cl^- и растворимых продуктов, высущенный в вакууме до постоянного веса, представлял собой нерастворимый полимер III, выход 50%.

Взаимодействие полиметиленферроцилена с ангидридом пропионовой кислоты. Условия проведения эксперимента и выделения продуктов реакции аналогичны оптимальным условиям ацетилирования I уксусным ангидридом в присутствии безводного AlCl_3 . Выход растворимого полимера IV и нерастворимого продукта V составил 38 и 39% соответственно.

Взаимодействие полиметиленферроцилена с ангидридом бензойной кислоты. Условия проведения эксперимента и выделения продуктов реакции аналогичны оптимальным условиям ацетилирования I уксусным ангидридом в присутствии безводного AlCl_3 . Выход растворимого VI и нерастворимого VII полимеров составил 50 и 40% соответственно.

Взаимодействие полиметиленферроцилена с ангидридом фталевой кислоты. В трехгорной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли в 50 мл бензола 10 г I. К раствору при энергичном перемешивании и 25° прибавляли 7,4 г фталевого ангидрида и в течение 2 мин. 15,4 г безводного AlCl_3 .

Нерастворимый продукт реакции, отделенный от раствора бензола, обрабатывали 10%-ной HCl . Тщательно отмытый от ионов и растворимых веществ продукт высушивали в вакууме до постоянного веса. Выход нерастворимого полимера VIII составлял 67%.

Выходы

1. Изучена реакция ацетилирования полиметиленферроцилена (I) уксусным ангидридом и найдены ее оптимальные условия: температура 25°, продолжительность 0,5 часа, мольное отношение I : уксусный ангидрид = 1 : 3.

2. Получены и охарактеризованы производные полиметиленферроцилена и ангидридов уксусной, пропионовой, бензойной и фталевой кислот.

Институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
5 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Neuse, E. Quo, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1508, 1966.
2. P. J. Graham, R. V. Lindsay, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Witman, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3416, 1957.
3. P. H. Groggins, R. M. Nagele, Industr. and Engng Chem., **26**, 1313, 1934.
4. P. H. Groggins, Unitprocesses in organic Syntheses, 1938, p. 660.
5. J. Meisenheimer, E. Mahler, Liebigs Ann. Chem., **508**, 19, 1934.
6. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Ann. N. Y. Acad. of Sci., **125**, 67, 1965.
7. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волкенау, И. Н. Болезова, Tetrahedron Letters, 1963, № 25, 172.

УДК 678.762-134622:542.952.6

ТЕЛОМЕРЫ С КОНЦЕВЫМИ АМИНОГРУППАМИ И ЭЛАСТОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

*Т. А. Фокина, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский,
К. В. Нельсон, Г. С. Солововникова*

Методом радикальной теломеризации дивинила и стирола с телогеном *bis*-2-аминофенилен-4-дисульфидом нами получены теломеры с молекулярным весом от 1000 до 5000, содержащие концевые аминогруппы. Пирсон с сотр. [1], изучая свойства модификаторов радикальной теломеризации, получили теломеры стирола с концевыми аминогруппами и молекулярным весом $\sim 20\ 000$. Теломеры с более низким молекулярным весом им получить не удалось.

Для получения различных блок-полимеров необходимы низкомолекулярные теломеры, входящие в виде фрагментов в цепь высокомолекулярного соединения. Целью данной работы являлось получение низкомолекулярных ($M_n \sim 5000$) теломеров с концевыми аминогруппами на основе дивинила, стирола и их смесей, а также блок-полимеров на основе синтезированных нами теломеров и уретановых преполимеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: дивинил (концентрация $c=99,7\%$); стирол очищенный ($c=99,8\%$); телоген-*bis*-2-амино-фенилен-4-дисульфид, синтезированный по методике [2] (т. пл. 92°); динитрил *bis*-азоизомасляной кислоты (т. пл. 98°); пиридин очищенный (т. кип. 115°); водный раствор эмульгатора парафината ($pH = 10-11$; $c = 15\%$); уретановый преполимер, синтезированный на основе полиэтиленгликольадипината с мол. весом 2000 и 2,4-толуилендиизоцианата.

Теломеры были получены как эмульсионной теломеризацией, так и теломеризацией в растворах. Реакцию проводили в ампулах при 60° .

При проведении реакции в эмульсии в качестве эмульгатора использовали парафинат калия, телоген растворяли в пиридине. Во всех случаях в качестве инициатора употребляли динитрил *bis*-азоизомасляной кислоты. Количество телогена, необходимое для получения теломера с мол. весом 2000, составляло 2–10 вес. ч. на 100 вес. ч. мономера. После завершения реакции теломер осаждали спиртом и очищали переосаждением. Концевые аминогруппы определяли методом ацетилирования [3].

Для получения блок-полимера к уретановому преполимеру, полученному поликонденсацией полиэтиленгликольадипината с мол. весом 2000 и толуилен-2,4-диизоцианата (соотношение $NCO/OH = 1,4-1,6$), добавляли теломер полистирола с концевыми аминогруппами. Реакцию проводили при 80° в течение 3–4 час. Образцы для испытания физико-механических свойств готовили в вулканизационном прессе при 100° в течение 10 мин. без добавления специальных вулканизующих агентов.