

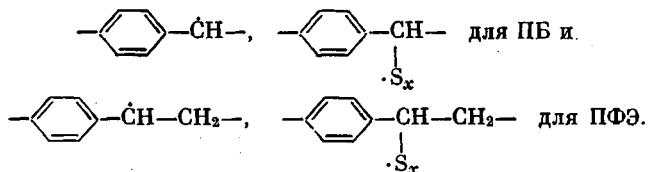
наблюдается вторичное уменьшение количества ПМЧ, причем сигнал ЭПР симметричен, что указывает на преимущественное присутствие в продуктах реакции радикалов типа

Можно ожидать, что увеличение времени сульфидирования ПБ и повышение температуры реакции приведет к появлению второго максимума на кривой зависимости величины ПМЧ от времени сульфидирования, так же как и для ПФЭ, сульфидирование которого проводили при 243°.

### Выводы

1. По скорости выделения сероводорода показано, что полибензил (ПБ) реагирует с серой медленнее, чем полифениленэтил (ПФЭ).

2. Методом электронного парамагнитного резонанса изучены продукты сульфидирования ПБ и ПФЭ на различных стадиях реакции и установлено, что появление сигнала ЭПР в продуктах реакции связано с радикалами



Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
1 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. F. Paolo, P. Riccardo, Ann. Chimia, 58, 418, 1968.
3. M. Luigi, Mat. plast. ed elast., 4, 26, 1968.
4. B. V. Parker Dergek, Europ. Polymer J., 5, 93, 1969.
5. L. Phillips, Plast. Inst. Trans. and J., 32, 298, 1964.
6. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1107, 1965.
7. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 2, 1.
8. J. Tsigrigi, Rubber Chem. and Technol., 31, 762, 1958.
9. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 172.
10. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
11. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, В. И. Пивнев, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол., 8, 1006, 1965.
12. Приложение спектроскопии в химии, под ред. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
13. В. С. Глуховской, Э. С. Костин, Высокомолек. соед., Б11, 25, 1969.
14. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 7, 1841, 1965.
15. Б. А. Догадкин, Е. Н. Гурьянова, А. А. Донцов, П. Фарка, Е. Д. Славинская, Докл. АН СССР, 181, 349, 1968.
16. J. J. Windle, A. K. Wiegert, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1531, 1964.
17. И. И. Юкельсон, Б. Ф. Козырева, В. С. Глуховской, Сб. Мономеры. Химия и технология СК, изд-во ВГУ, 1964, стр. 156.

УДК 541.64 : 542.952/954

### СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭФИРОХЕЛАТОВ

*C. B. Виноградова, B. A. Васнеев, B. B. Коршак*

Известно, что координационные (хелатные) полимеры в подавляющем большинстве случаев являются неплавкими и нерастворимыми соединениями [1]. В последние годы были предприняты попытки получить хелатные полимеры с помощью реакции полиэтерификации на основе диолов,

Условия синтеза и свойства однород

Полимер №	Строение полифирохелата *	Условия проведения реакции	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , $\text{dl}/\text{g}$ (в тетрахлорэтане)	Т. пл. (в кипячении), $^{\circ}\text{C}$	Т. начала разложения, $^{\circ}\text{C}$ **
1		Ацетон, 40°	70	0,17***	200–210 (с разл.)	125
2	 $\left[ \cdots -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	Дихлорэтан, 50°	60	0,24***	Не плавится	125
3	 $\left[ \cdots -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Co}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_m$	Ацетон, 40°	90	0,18***	260–275	310
4	 $\left[ \cdots -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$ $\left[ \cdots -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Co}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_m$	Дихлорэтан, 50°	90	0,19	240–258	310

ных и смешанных полиэфироксатов

Окраска и данные рентгеноструктурного анализа	Растворимость	Данные элементарного анализа							
		найдено, %			вычислено, %				
		C	H	Cu	C	H	Cu	Брутто-формула	
Серо-зеленая, кристаллический	Трикрезол, диметилаптамид	63,44	3,90	—	64,00	3,56	—	<chem>C42H28O12Cu</chem>	
Светло-серая, кристаллический	То же	68,46	4,21	2,26	69,87	3,54	3,30	Для полимера с $n = 1; m = 3$	
Темно-красная, аморфный		67,67	3,66	6,54	66,71	3,38	7,67	<chem>C44H28O8N4Cu</chem>	
Светло-коричневый, аморфный	Трикрезол, диметилаптамид, нитробензол, циклогексанон, тетрахлорэтан	65,87	3,53	—	64,51	3,90	—	Для полимера с $n = 3; m = 1$	

Полимер, №	Строение полиэфирохелата *	Условия проведения реакции	Валок полимера, %	η <sub>пр</sub> , дL/g (в тетрахлорэтане)	т. пл. (в пиллире), °C	т. начала разложения, °C**
5		Дихлорэтан, 50°	90	0,32	255—267	310
6		То же	70	0,28	250—259	—

\* В круглых скобках указано мольное соотношение бисфенола, Cu, фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты, взятых в реакцию.

содержащих связанный в хелатный цикл атом металла. Так, Клейн и Байлар [2] синтезировали координационные полимеры при взаимодействии бис-(3-оксиакетилацетоната)берилля с хлорангидридами терефталевой кислоты в расплаве. Интерант и Байлар [3] в условиях межфазной поликонденсации получили хелатные полимеры из бис-(4-фенилазорезорцина) меди и некоторых других подобных соединений и хлорангидридов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот. И в первом, и во втором случаях синтезированные полимеры, которые мы предлагаем называть полиэфирохелатами, оказались неплавкими и нерастворимыми соединениями.

В данной работе сообщается о новых растворимых и плавких однородных и смешанных полиэфирохелатах.

### Экспериментальная часть

Бис-(ацетоацетатгидрохинона) $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[(\text{AAГ})_2\text{Cu}]$  и бис-(резацетофенон) $\text{Cu}^{2+}$   $[(\text{РАФ})_2\text{Cu}]$  получали по следующей общей методике. К раствору 0,1 моля лиганда в 50 мл. этанола при комнатной температуре добавляли 0,5 моля ацетата натрия и затем к полученной реакционной смеси приливали 0,5 моля ацетата меди в 250 мл этанола. Через 1 час выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали этанолом и сушили при 80°/10 мм в течение 6 час.

(ААГ) $_2\text{Cu}$  — выход внутрикомплексного соединения 35%, т. пл. 165—167°, цвет зеленый.

Найдено, %: Cu 14,24.  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Cu}$ . Вычислено, %: Cu 14,13. (РАФ) $_2\text{Cu}$  — выход хелата 40%, т. пл. 280—287° (с разложением), цвет светло-коричневый.

Найдено, %: C 52,14; H 4,28; Cu 16,95.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cu}$ . Вычислено, %: C 52,53; H 3,83; Cu 17,37.

Бис-(4-фенилазорезорцин) $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[(\text{ФАР})_2\text{Cu}]$  получали и очищали по методике [4].

Найдено, %: Cu 12,31.  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$ . Вычислено, %: Cu 12,97.

Хлорангидриды дикарбоновых кислот, триэтиламин и растворители очищали по ранее описанным методикам [5].

Полимеры получали при добавлении триэтиламина к раствору бисфенола и хлорангидрида дикарбоновой кислоты [5]. Концентрация исходных реагентов составляла:

Продолжение

Окраска и данные рентгеноструктурного анализа	Растворимость	Данные элементарного анализа							
		найдено, %			вычислено, %				
		C	H	Cu	C	H	Cu	Брутто-формула	
Светло-коричневый, аморфный	Трикрезол, диметилапетамид, нитробензол, циклогексанон, тетрахлорэтан	67,76	3,78	—	67,45	3,37	—	Для полимера с $n = m = 1$	
Белая	То же	70,19	3,65	2,46	70,45	3,48	3,45	Для полимера с $n = 1; m = 3$	

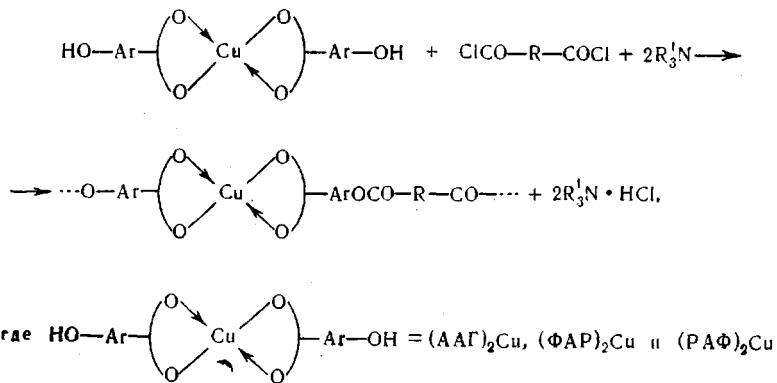
\*\* По данным ТГА в аргоне при повышении температуры со скоростью 4 град/мин.

\*\* В трикрезоле.

в дихлорэтановом растворе — 0,2 моль/л, в ацетоне — 0,1 моль/л (таблица). При проведении низкотемпературной полиэтерификации в дихлорэтане полиэфиroxелаты выделяли из раствора высаживанием в метанол. При проведении синтеза в ацетоне полимеры отфильтровывали и промывали от исходных реагентов. Полиэфиroxелаты сушили при 80°/10 мм в течение 6 час. Приведенную вязкость измеряли для 0,5 %-ных растворов полимеров при 25°. Полученные результаты приведены в таблице.

### Обсуждение результатов

Синтез полиэфиroxелатов был проведен нами низкотемпературной поликонденсацией



При получении однородных полимеров в качестве хлорангидрида использовали хлорангидрид 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты. При синтезе смешанных полиэфиroxелатов наряду с бисфенолами, содержащими медь, применяли фенолфталеин и хлорангидрид терефталевой кислоты. И в том, и в другом случае введение в полимерную цепь полярных, объемистых фталидных циклов приводило к появлению у полиэфиroxелатов растворимости и плавкости.

Предполагаемые структуры полимеров приведены в таблице. В пользу этих структур свидетельствуют данные элементарного анализа и ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах однородных и смешанных полимеров появляется поглощение в области  $1740-1750 \text{ см}^{-1}$ , характерное для  $-\text{C=O}$  — ароматических сложных полиэфиров.

Результаты исследования некоторых свойств полиэфирохелатов собраны в таблице. Из приведенных данных видно, что растворимость, температуры размягчения и разложения полученных полимеров во многом зависят от химической структуры хелатного цикла. Так, например, температура начала разложения полимера 3 значительно превышает аналогичную характеристику полимера 1, содержащего неустойчивые в термическом отношении остатки фенилацетоуксусного эфира.

### Выводы

1. Впервые синтезированы растворимые и плавкие полиэфирохелаты на основе бисфенолов, содержащих хелатосвязанную медь.
2. Изучены некоторые свойства полученных полимеров. Найдено, что растворимость, температуры размягчения и разложения полиэфирохелатов в значительной степени зависят от химического строения хелатного цикла.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Успехи химии, 32, 1487, 1963; Итоги науки, Химич. науки, Гетероцепные полимеры, изд-во «Наука», 1966, стр. 512.
2. R. M. Klein, J. C. Baillarg, Inorg. Chem., 2, 1107, 1963.
3. L. V. Interrante, J. C. Baillarg, Inorg. Chem., 3, 1339, 1964.
4. P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert, Prakt. Chem., 149, 217, 1937.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.

УДК 541.64 : 535.377/379

## РАДИОТЕРМОЛЮМНЕСЦЕНЦИЯ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ И БУТАДИЕНМЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский*

За последние годы проведено значительное количество работ по исследованию различных органических веществ методом радиотермолюминесценции (РТЛ). Как известно [1], метод РТЛ основан на наблюдении люминесценции твердого органического вещества во время разогрева после облучения его при низкой температуре электронами или улучами. Быстрое увеличение интенсивности люминесценции (максимумы свечения), которое наблюдается в температурной области различных структурных переходов, позволяет определять температуру перехода, его характер, изучать энергию активации молекулярной релаксации и т. д. Как было показано в работах [2, 3], у полиэтилена, полизобутилена,