

ОТВЕРЖДЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ 1,1'- α -ди-(ОКСИЭТИЛ)ФЕРРОЦЕНОМ

С. Л. Сосин, М. Д. Галкина, В. В. Коршак

К настоящему времени известен ряд работ [1—3] по поликонденсации ферроцена и его производных с целью получения преимущественно линейных ферроценосодержащих полимеров.

В работе [4] описано применение эпоксипроизводных ферроцена для отверждения новолачных смол. В данной статье изложены результаты использования в этих целях 1,1'- α -ди-(оксиэтил)ферроцена для повышения термостойкости и адгезионных свойств новолачной смолы. Выбор 1,1'- α -ди-(оксиэтил)ферроцена обусловлен его высокой реакционной способностью и доступностью при получении его из 1,1'-диацетилферроцена по методике [5] с хорошим выходом.

Отверждение фенолформальдегидной смолы новолачного типа (предварительно прогретой в вакууме при 100° для удаления остатков фенола) проводили при различных соотношениях компонентов.

Каждый из компонентов растворяли в ацетоне (15 мл) и растворы смешивали. После отгонки ацетона на ротаторном испарителе, полученную вязкую массу прогревали на масляной бане в той же колбе при 120° (или при 80—100°) в токе аргона.

Начало выделения воды при 120° наблюдалось через 20 мин.; через 45 мин. после начала выделения воды для полного ее удаления из отверждающейся массы проводили вакуумирование (от 2 до 7 час. в зависимости от продолжительности отверждения) той же колбы при 120°/1—2 мм.

Отвержденная смола представляла собой темно-коричневую массу с высокой адгезией к стеклу. При обработке измельченной смолы кипящим ацетоном из нее извлекали растворимую часть (от 6 до 27%), представляющую собой смесь 1,1'- α -ди-(оксиэтил)ферроцена с новолачной смолой. Если температуру в конце отверждения поднимали до 150°, растворимая часть отсутствовала.

Нерастворимая часть — основная масса отвержденной смолы, в которую превращалось от 75 до 100% исходных компонентов.

В таблице представлены условия и результаты некоторых из проведенных опытов.

Выход отвержденных продуктов

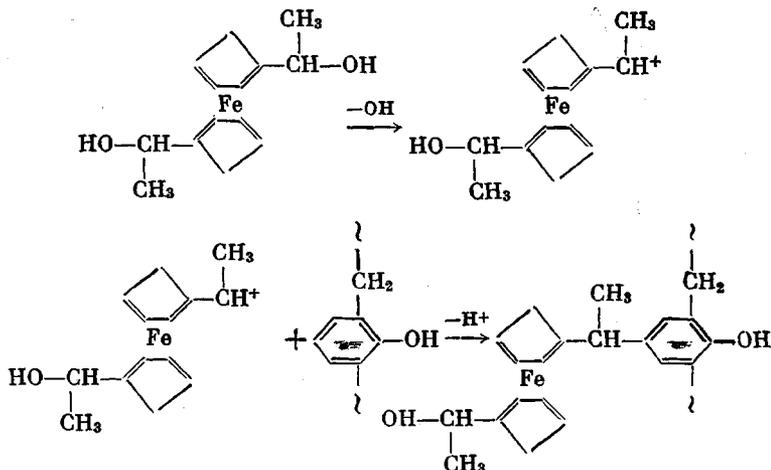
Опыт, №	Весовое соотношение смола : 1,1'- α -(оксиэтил)ферроцен	Т, °С	Время отверждения, часы	Выход полимера, %		Цвет
				растворимого	нерастворимого	
1	75 : 25	120	5	27	73	Коричневый Темно-коричневый
2	60 : 40	120	8	15,6	84,4	
3	50 : 50	100	10	7,2	92,8	То же »
4	23,6 : 76,4	120	4	6,0	94	

Найдено (%) для полимера опыта 2: С 75,72; Н 5,96; Fe 6,86; для полимера опыта 4: С 71,95; Н 5,74; Fe 15,41. Вычислено (%) для полимеров в соответствии с соотношением взятых компонентов: С 76,13; Н 5,78; Fe 8,43 (опыт 2); С 73,96, Н 5,96, Fe 12,76 (опыт 4). В отвержденной смоле содержится от 6,86 до 15,41% железа, что соответствует введению в состав новолачной смолы от 1,3 до 3 молей 1,1'- α -ди-(оксиэтил)ферроцена на 1 моль смолы.

В ИК-спектрах отвержденной смолы сохраняется интенсивная широкая полоса в области 3400 см^{-1} (ОН-группа фенола) и появляется поглощение в области 3095 см^{-1} (связь С — Н в циклопентадиенильном кольце ферроцена).

Процесс отверждения, сопровождающийся выделением воды, можно рассматривать как результат электрофильной атаки на бензолные кольца новолачной смолы иона α -ферроценилкарбония.

Из работ Венде и Лорковского [2] и Несмеянова с сотр. [6] известна легкость образования таких катионов из α -оксиалкилферроценов и их высокая стабильность



Вступление в реакцию по приведенной схеме второй α -оксиалкильной группы приводит к образованию спитых трехмерных структур.

При этом один ферроценосодержащий остаток может приходиться примерно на 2–4 звена смолы, что видно из сопоставления найденных и вычисленных данных элементного анализа.

Образование спитой трехмерной структуры возможно также при взаимодействии иона α -ферроценилкарбония с фенокисильной группой.

Некоторым подтверждением этого процесса является присутствие в ИК-спектре отвержденного полимера полосы поглощения при 1250 см^{-1} , которая может быть отнесена к простой эфирной алкил-арильной группе. Однако основным направлением реакции можно считать, по-видимому, первое в связи с сохранением интенсивных полос поглощения гидроксильной группы.

ТГА отвержденных смол на воздухе показал, что они более устойчивы, чем новолачная смола, отвержденная уротропином, и новолачная смола, отвержденная эпоксипроизводным ферроцена [4].

Так, потери в весе смол, отвержденных уротропином, при 300° в аргоне составляют, по данным [7], от 8 до 12% (в зависимости от количества уротропина), в то время как после отверждения 1,1'- α -ди-(оксиэтил)ферроценом потери в весе при 300° на воздухе составляют $\sim 5\%$.

Выводы

1. Показана возможность отверждения фенолформальдегидных смол 1,1'- α -ди-(оксиэтил)ферроценом и предложены схемы реакции отверждения с участием иона ферроценилкарбония.

2. Установлено, что стабильность ферроценосодержащих смол к термоокислительной деструкции несколько выше, чем для обычных смол, отвержденных уротропином.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Neuse, D. S. Trifen, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1952, 1965.
2. A. Wende, H. J. Logkovski, Praste und Kautschuk, **10**, 32, 1963.
3. Т. А. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская, Успехи химии, **36**, 2136, 1967.
4. М. Д. Галкина, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **Б15**, 164, 1973.
5. T. A. Mashburn, C. R. Hauser, J. Organ. Chem., **26**, 1671, 1961; P. J. Graham, R. V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3416, 1957.
6. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Докл. АН СССР, **154**, 1393, 1964; А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Н. Н. Родионова, Докл. АН СССР, **160**, 355, 1965.
7. В. А. Сергеев, Диссертация, 1970.

УДК 541.64:547.315.2

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С БУТАДИЕНОМ НА СИСТЕМЕ $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ — ХЛОРАНИЛ

*Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Г. Н. Бондаренко,
М. П. Тетерина, Б. А. Долгопоск*

В литературе имеется ряд работ, посвященных стереоспецифической полимеризации 2,3-диметилбутадиена (2,3-ДМБД). Применение системы $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ ($\text{Al}:\text{Ti} = 1$) позволило получить поли-2,3-ДМБД с *цис*-конфигурацией звеньев [1]. 1,2-Поли-2,3-ДМБД со 100%-ным содержанием 1,2-звеньев был получен под влиянием металлического натрия в диэтиловом эфире [2]. В работе [3] было установлено, что 1,4-*транс*-поли-2,3-ДМБД образуется на циглеровской системе $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ при соотношении $\text{Al}:\text{Ti} = 1:4$. Однако в дальнейшем было установлено [4], что эта система обладает катионным действием, и структура поли-2,3-ДМБД содержит наряду с 1,4-*транс*-звеньями значительное количество циклических структур.

В настоящей работе описано получение поли-2,3-ДМБД с 1,4-*транс*-конфигурацией звеньев на системе $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ — хлоранил, не имеющей катионно-активных компонент. В работе также приведены данные по изучению процесса сополимеризации бутадиена (БД) с 2,3-ДМБД и микроструктуры образующихся сополимеров.

Экспериментальная часть

2,3-ДМБД очищали фракционной перегонкой в токе аргона. Фракцию с т. кип. 69,8—69,0°/760 мм, n_D^{20} 1,4386 сушили над прокаленной Al_2O_3 и CaH_2 . Чистоту мономера контролировали методом газожидкостной хроматографии.

БД (содержащий 99,7% основного продукта) сушили над свежeproкаленной Al_2O_3 . Бензол очищали по стандартной методике.

π -Кротилникельхлорид был получен из тетракарбонила никеля и хлористого кротила по методике [5]. Концентрацию раствора $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ в бензоле устанавливали трилонометрическим методом [6]. Комплекс $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ с хлоранилом формировали в течение 30 мин. при 20°.

Полимеризацию 2,3-ДМБД проводили в ампулах под аргоном. Полимер осаждали из реакционной массы в метанол, стабилизировали неозоном Д, сушили в вакууме и хранили под аргоном.

ИК-спектры образцов поли-2,3-ДМБД снимали в таблетках КВг на приборе UR-10.