

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛФЕРРОЦЕНА

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

Данные по кинетике полимеризации винилферроцена немногочисленны и противоречивы [1, 2], а по дивинилферроцену (ДВФ) вообще отсутствуют, хотя склонность его к полимеризации по различным механизмам описана в работах [3, 4], в которых, в частности, установлено образование циклолинейных структур.

Цель данной работы — исследование кинетики радикальной полимеризации ДВФ.

Полимеризацию проводили параллельно двумя методами: дилатометрически и гравиметрически в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). Опыты проводили в абсолютном бензole как в ампулах (гравиметрическое исследование), так и в дилатометрах с ценой деления капилляра 0,0025 мл (вакуумированных до 10^{-5} torr) и термостатированных при $60-80^\circ$ ($\pm 0,01^\circ$) с разными концентрациями мономера и инициатора (рис. 1).

Полимеризацию в ампулах прерывали через определенные промежутки времени быстрым охлаждением. Полимер переосаждали из бензола петролейным эфиром, фильтровали и высушивали до постоянного веса (суммарно растворимую и нерастворимую часть).

Для вычисления скорости полимеризации дилатометрическим методом использовали величину мольного сжатия, которую определяли экспериментально по разности плотностей мономера и полимера ($\Delta V/\text{моль} = 32,95 \text{ мл}$).

Брутто-скорость реакции полимеризации дилатометрическим и гравиметрическим методами вычисляли по формуле

$$v_{\Pi} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{t},$$

где $[M]_0$ — начальная концентрация мономера, $[M]_t$ — концентрация мономера через t , мин., определяемая с учетом $\Delta V/\text{моль}$.

Для вычисления константы скорости полимеризации на основе полученных экспериментальных данных нами использовалось, как и в работе Балдвина [1], обычное уравнение кинетики радикальной полимеризации (при степени конверсии до 10%) для тех же концентраций мономера и инициатора [1], что и в работе [1]

$$k_{\Pi} = \frac{v_{\Pi}}{[M]_t [I]^{1/2}}$$

Данные, полученные при 70° для констант полимеризации при различных концентрациях мономера и инициатора, приведены в таблице. Как видно из таблицы, величины k_{Π} для ДВФ, полученные по обеим методикам, практически совпадают, что позволяет считать эти данные достаточно надежными.

При сопоставлении полученной нами константы скорости полимеризации ДВФ ($k_{\Pi}=7,81 \cdot 10^{-4}$) с той же величиной для винилферроцена по

Гомополимеризация ДВФ *

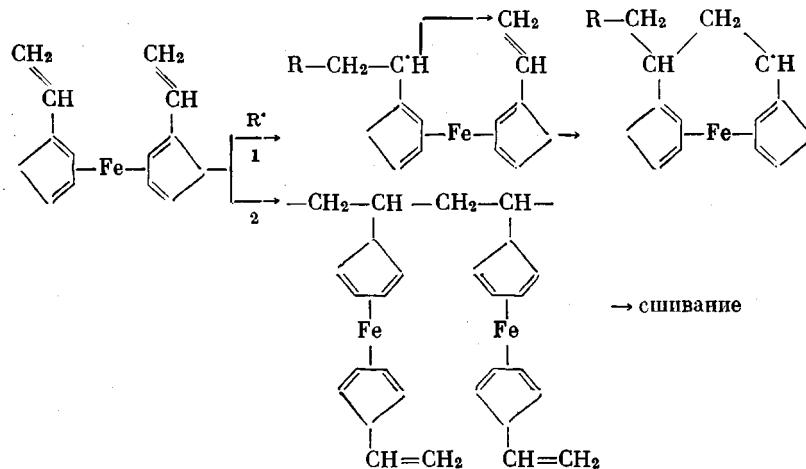
| $[M]_0$ моль/л | $[I]$ | $k_{\Pi} \cdot 10^4$, л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$ | | $v_{\Pi} \cdot 10^3$, моль·л $^{-1}$ сек $^{-1}$ | |
|-------------------|--------|--|-----------------|---|-----------------|
| | | дилатометрически | гравиметрически | дилатометрически | гравиметрически |
| 0,8 | 0,0116 | 7,82 | 7,81 | 6,26 | 6,25 |
| 1,6 | 0,0232 | 5 | — | 12 | — |

* ДВФ получали по методике [5], т. пл. $40-41^\circ$. Для полидивинилферроцена $M = 35\,000$.

данным работы Балдвина [1] ($k_{\text{п}}=1,8 \cdot 10^{-4}$) видно, что ДВФ полимеризуется примерно в пять раз быстрее. Это различие связано, по-видимому, с тем, что полимеризация ДВФ с самого начала сопровождается образованием спицых трехмерных структур, в которых возможно включение «застривших» макрорадикалов [6].

Повышенная скорость полимеризации ДВФ согласуется также с представлениями Берлина [7] об особенностях полимеризации мономеров с двумя двойными связями, которая протекает с большой скоростью в микробластиах вследствие «локального гель-эффекта» в объеме, занятом сетчатыми агрегатами.

На основании данных рис. 1, б были вычислены константы скорости полимеризации при разных температурах. При этом было установлено, что изменение константы скорости полимеризации с температурой для ДВФ подчиняется уравнению Аррениуса. Вычисленная величина энергии активации полимеризации E_a составила для ДВФ 22,3 ккал/моль. Эту величину следует рассматривать как суммарную для процессов внутримолекулярной циклизации и линейного роста цепи. В работе [3] впервые установлено, а в работе [4] подтверждено, что полимеризация ДВФ наряду с линейным ростом цепи сопровождается интрамолекулярной циклизацией



Данные элементного анализа растворимого и нерастворимого полимеров близки друг к другу и к вычисленному для элементарного звена ДВФ.

Найдено, % : С 71,03, Н 5,84, Fe 22,25 (для нерастворимого полимера); С 70,94, Н 6,25, Fe 23,45 (для растворимого полимера). C_4H_4Fe . Вычислено, % : С 70,62, Н 5,93, Fe 23,25.

Образование циклических структур подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектров полимера.

Из рис. 2 видно, что поглощение в области 815 см^{-1} (СН-ферроценового ядра) претерпевает расщепление на два максимума в спиртом полимере. Такое расщепление обусловлено образованием циклических структур тур с алифатическими «мостиками» между ферроценовыми ядрами [4].

Подтверждением циклической структуры служит также спектр ЯМР (рис. 3), в котором проявляется поглощение, отвечающее только протонам ферроценового ядра ($\tau=5,6$ м. д.) и алифатическим протонам «мостиковой» структуры ($\tau=8-8,5$ м.д.), но отсутствует поглощение протонов винильной группы.

Конкурирующие процессы интрамолекулярной циклизации и линейного роста цепи изучены также в работах [8–10] на примере радикальной и ионной полимеризации *o*-дивинилбензола. В этих работах установ-

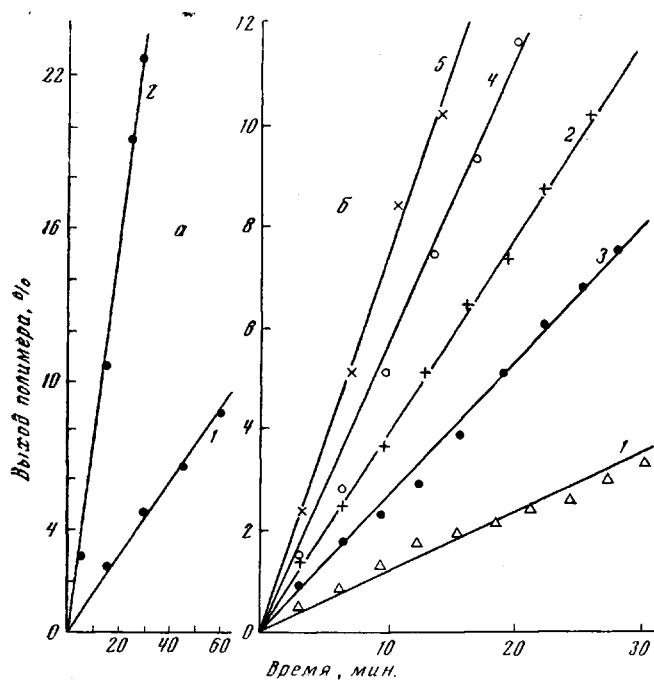


Рис. 1. Зависимость выхода полимера ДВФ от времени по данным гравиметрического (а) и дилатометрического (б) методов при 60 (1), 70 (2), 65 (3), 75 (4) и 80° (5); $[M]=1,6$, $[I]=0,0232$ моль/л

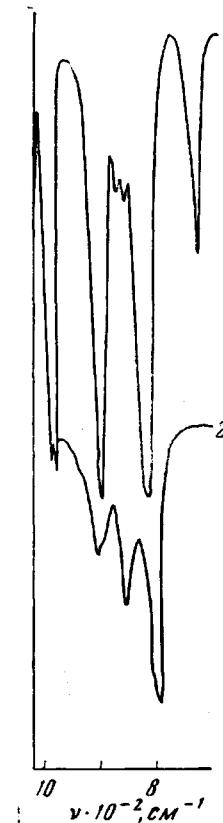


Рис. 2. ИК-спектр дивинилферроцена (1) и полидивинилферроцена (2), прессование с КBr

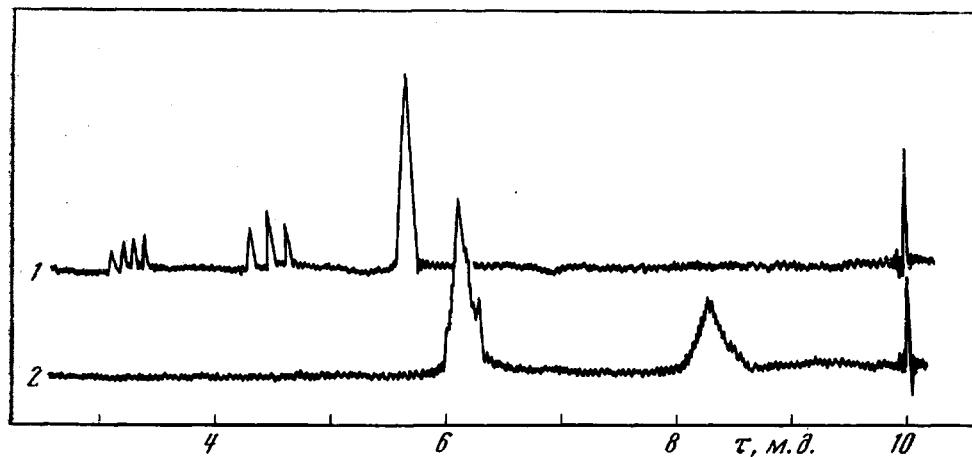


Рис. 3. ЯМР-спектр дивинилферроцена (1) и полидивинилферроцена (2) в CCl_4 , этанол – тетраметилсиликон

лено, что E_a внутримолекулярной циклизации превышает E_a бимолекулярной реакции роста цепи на $\sim 2\text{--}6$ ккал/моль (в зависимости от условий). Наложение этих конкурирующих процессов проявляется, по-видимому, и в случае радикальной полимеризации ДВФ.

Количественная оценка вкладов обоих процессов в суммарную E_a процесса подлежит дальнейшему исследованию.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Baldwin, K. E. Jonson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2091, 1967.
2. M. H. George, G. Hayes, J. Polymer Sci., B11, 471, 1973.
3. С. Л. Сосин, Л. В. Джаси, Б. А. Антипов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед. B12, 699, 1970.
4. T. Kunitake, T. Nakasima, C. Aso, Makromolek. Chem., 146, 79, 1971.
5. M. D. Raush, A. Siegel, J. Organomet. Chem., 11, 317, 1968.
6. К. Бемфорд, У. Барб, Д. Дженнингс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 138.
7. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиропропилены, «Наука», 1972, стр. 159, 162.
8. C. Aso, T. Nawata, H. Kamao, Makromolek. Chem., 68, 1, 1963.
9. C. Aso, T. Kunitake, Y. Imaizumi, Makromolek. Chem., 116, 14, 1968.
10. C. Aso, J. Matsuguma, Y. Imaizumi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3049, 1968.

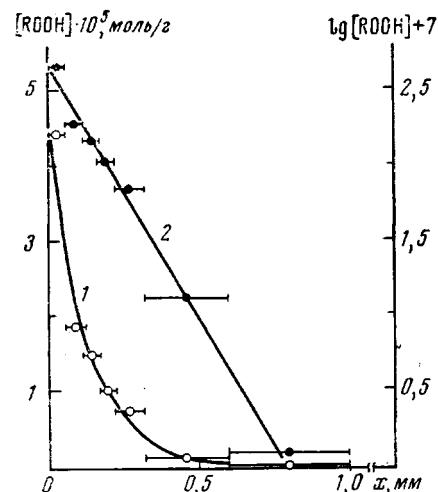
УДК 541.64:542.943

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИИ В ОКИСЛЕННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников

В литературе неоднократно описывались эффекты, объясняемые неравномерным распределением кислорода в окисляющемся полимере [1, 2], однако непосредственных измерений концентраций продуктов окисления в зависимости от расстояния от поверхности в образцах, окисленных в контролируемых условиях, не производилось.

В настоящей работе изучено распределение концентрации гидроперекисных групп в образце полипропилена, окисленного в течение 70 мин. при 130° и давлении кислорода 150 тор. Окисляющиеся образцы имели форму прямоугольных брусков размером 4×4×2 мм³. После окисления с поверхности брусков снимали с помощью микротома слои толщиной 0,05—0,4 мм, в которых иодометрически определяли гидроперекись [3]. Для повышения чувствительности анализа иод, выделившийся при взаимодействии гидроперекиси с иодистым калием, определяли спектрофотометрически непосредственно в реакционной смеси (изопропиловый спирт, бензол и уксусная кислота в



Зависимость $[ROOH]$ (1) и $\lg [ROOH]$ (2) от расстояния до поверхности образца. Вертикальные линии — границы анализируемых слоев

отношении 2 : 2 : 1) при $\lambda=360$ нм ($\epsilon=2,76 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Из рисунка видно, что концентрация гидроперекиси убывает с глубиной приблизительно по экспоненциальному закону ($c=c_0 \exp(-3,4 \cdot x)$), где x — расстояние от поверхности, мм), причем 90 % гидроперекиси сосредоточено в слое