

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, О. Е. Новикова, Г. А. Пхакадзе, Т. И. Новикова, Полимеры в медицине, 4, 313, 1974.
2. Г. А. Пхакадзе, Л. В. Щукина, Р. А. Веселовский, Т. Э. Липатова, Клинич. хирургия, 1, 63, 1973.
3. Т. Э. Липатова, О. Е. Новикова, Г. А. Пхакадзе, Докл. АН УССР, 1974, серия Б, № 9, 810.
4. P. Flory, Principles Polymer Chemistry, 11, 476, 1953.

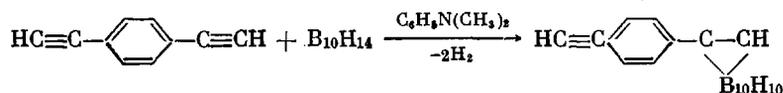
УДК 541.64 : 547(244 + 538.3)

О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ *n*-(1-*o*-КАРБОРАНИЛ)ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина,
Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин,
В. Г. Данилов

В настоящее время получены различные классы полимеров, содержащих в основной или боковой цепях карборановые ядра [1—3]. Большой объем карборанового ядра и его полярность, сочетающиеся с высокой термической устойчивостью, являются предпосылкой термостойкости и хорошей растворимости карбораносодержащих полимеров. Ранее синтез таких полимеров основывался, как правило, на ряде классических методов поликонденсации и полимеризации [4—8].

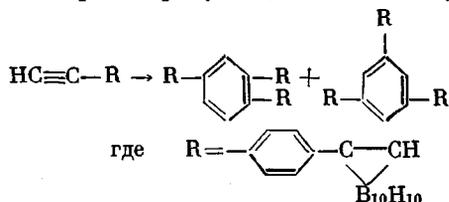
Нам представлялось интересным рассмотреть новый способ получения карбораносодержащих полимеров реакцией совместной полициклотримеризации [9] *n*-(1-*o*-карборанил)фенилацетилен (КФА) и диэтинилбензола (ДЭБ) в присутствии эффективных каталитических систем [10]: $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ и $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{TiCl}_4$. Синтез КФА был осуществлен взаимодействием ДЭБ с декабораном в присутствии диметиланилина в среде толуола



Следует отметить, что во всех случаях наряду с КФА имело место образование 1,4-*бис*-(*o*-карборанил)бензола. Полученный КФА в присутствии указанных выше каталитических систем за короткий срок (10—15 мин.) превращается практически нацело (~ 90%) в белый кристаллический продукт, в ИК-спектре которого отсутствует полоса 3300 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи С—Н ацетиленов. В спектрах ЯМР синтезированного соединения наблюдался набор полос, характерный для синглета трехзамещенного бензола, преимущественно симметричного замещения. Молекулярная масса продукта, определенная методом криоскопии, равна 760.

Найдено, %: С 50,09; Н 7,11; В 44,26. $\text{C}_{30}\text{B}_{30}\text{H}_{48}$. Вычислено, %: С 49,9, Н 6,9, В 44,16, $M = 736,5$.

Полученные результаты показывают, что КФА в присутствии использованных катализаторов образует циклический тример по схеме



В связи с этим следовало ожидать протекания совместной полициклотримеризации ДЭБ и КФА под влиянием тех же каталитических систем и, как следствие этого, получения карборансодержащих полифениленов. Как видно из таблицы, уже при эквимольном соотношении КФА : ДЭБ в присутствии $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ образуются полностью растворимые сополимеры с 75%-ным выходом и содержанием бора 18,7%. Увеличение концентрации КФА в исходной смеси способствует возрастанию содержания бора в сополимере до 33% и понижению выхода полифенилена.

Совместная полициклотримеризация ДЭБ и КФА
 $([\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaBH}_4] = 0,0055 \text{ моль/л})$

| Исходные мономеры (мольное соотношение) | Выход поли- мера, % | Фракция, раствори- мая в толуоле | | |
|--|---------------------------|-------------------------------------|------|------|
| | | выход, % | В, % | М |
| ДЭБ : КФА=1:1 | 78 | 10,6 | 18,7 | 3350 |
| 1:2 | 62 | 46 | 27,7 | 2760 |
| 1:4 | 29 | 20 | 28,6 | 1370 |
| 1:6 | 19 | 8,9 | 32,9 | 1020 |
| ДЭБ : ФА : КФА=1:0,5:1 | 73 | 50 * | 11,6 | 3315 |

* Выход нерастворимой фракции 27%; в остальных опытах ее нет.

Полученные сополимеры представляли собой желтые порошки аморфной структуры. Исследование ИК-спектров сополимеров показало сильное падение интенсивности полосы 3300 см^{-1} (C—H при тройной связи) и появление полосы валентных колебаний B—H. Это обстоятельство еще раз подтверждает факт совместной полимеризации мономеров по схеме их совместной полициклотримеризации.

Изучение термической деструкции полученных сополимеров методом ТГА в динамическом режиме в атмосфере гелия до 900° показало, что все они обладают высокой термической устойчивостью (рис. 1). Потеря веса образцами сополимеров на основе равномольных количеств КФА и ДЭБ составляла лишь 6%, тогда как гомополимер ДЭБ в этих условиях терял до 15% веса. Между тем термическая устойчивость карборансодержащих полимеров все же несколько уменьшается с увеличением в исходной смеси КФА.

Как видно из рис. 2, все борсодержащие полифенилены представляют собой весьма теплостойкие продукты; полимеры испытывают очень небольшие деформации вплоть до температур их термического разложения (выше 600°). Термомеханическая кривая снята на приборе для термомеханических испытаний (ИНЭОС). Величина нагрузки 100 г/см^3 , $\Delta T = 100 \text{ град/час}$.

С целью регулирования содержания бора в полученных сополимерах казалось интересным провести процесс совместной полициклотримеризации не только в присутствии ДЭБ, но и другого моноацетиленов — фенилацетиленов (ФА). В результате при мольном соотношении ДЭБ : ФА : КФА = 1 : 1 : 0,5 были получены сополимеры с выходом 73% и содержанием бора 11%. При этом имело место образование до 27% нерастворимой части полимера (таблица). По-видимому, более подвижный фенилацетилен частично ингибирует превращение КФА, благодаря чему уже в начале процесса олигомерная цепь, построенная, вероятно, в основном из более активного ДЭБ, частично структурируется. В отсутствие же ФА даже незначительные количества вступающего в совместную полициклотримеризацию КФА способствуют улучшению растворимости.

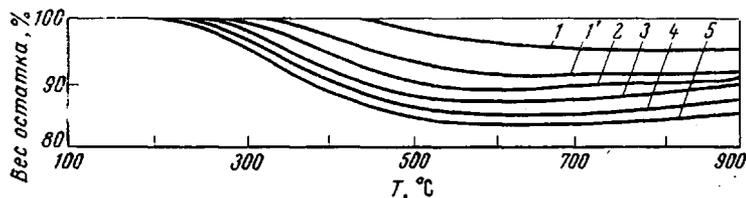


Рис. 1. Кривые ТГА борсодержащих сополимеров в атмосфере аргона при скорости нагревания 5 град/мин. Мольное соотношение КФА : ДЭБ: 1 — 1 : 1, 1' — 0 : 1; 2 — 1 : 2; 3 — 1 : 3; 4 — 1 : 4; 5 — 1 : 1 : 0,5 (ФА)

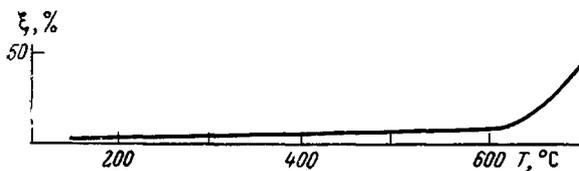


Рис. 2. Термомеханическая кривая сжатия борсодержащих полифениленов (КФА : ДЭБ = 1 : 1)

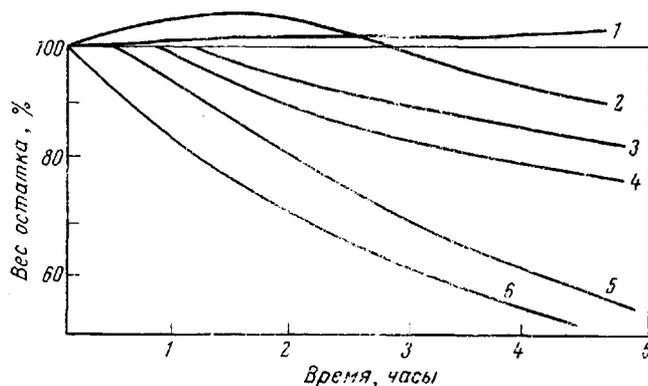


Рис. 3. Изменение веса остатка во времени сополимера на основе КФА: ДЭБ : ФА = 1,0 : 1,0 : 0,5 в изотермических условиях на воздухе: 1 — 350, 2 — 410, 3 — 457, 4 — 485, 5 — 547°, 6 — сополимер на основе ДЭБ : ФА = 1 : 3 при 408°

Полученные смешанные карборансодержащие полифенилены обладают повышенной термоокислительной устойчивостью. Так, тройной сополимер при 350° вначале несколько увеличивается в весе (до 4%, что характерно для карборансодержащих полимеров), после чего вес образца практически не изменяется в течение 5 час. Увеличение температуры до 410° приводит к потерям ~ 4% веса за 5 час., и даже при 550° за это время потери в весе лишь немного превышают 40%. Сополимер на основе ДЭБ и ФА (1 : 3) при 350 и 400° за 5 час. теряет в весе 20 и 50% соответственно (рис. 3).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
31 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Heying, Progress in Boron Chemistry, v. 2, Oxford, London, Pergamon Press, 1970, p. 119.
2. H. A. Schrorder, Inorgan. Macromolec. Chem., 1, 45, 1970.
3. R. E. Williams, Pure Appl. Chem., 29, 569, 1972.
4. J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3112, 1964.

5. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Саривили, Пласт. массы, 1965, № 5, 20.
6. J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3135, 1964.
7. J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer Sci., A3, 3272, 1965.
8. N. Semenuk, S. Papetti, H. Schroeder, Inorgan. Chem., 8, 2441, 1969.
9. В. В. Коршаков, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР, 112, 201, 1971.
10. Л. И. Вдовина, Диссертация, 1972.

УДК 541(24 + 64) : 543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ ЯМР-¹³C

И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Б. Я. Аксельрод,
Я. Г. Урман

В водном растворе формальдегид гидратируется с образованием метиленгликоля HOCH_2OH и ряда полиоксиметиленгликолей $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, а также образует некоторое количество триоксана [1]. Равновесие гидратации формальдегида $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{OH}$ сильно сдвинуто вправо. По данным спектрофотометрических измерений [2], константа гидратации равна 9—10 л/моль и в области аналитической концентрации формальдегида до 30 вес. % доля CH_2O не превышает 0,1%. Содержание триоксана также незначительно [3]. Можно принять, что практически весь формальдегид присутствует в растворе в виде смеси олигооксиметиленгликолей, ММР которых при данной концентрации определяется значениями констант равновесия последовательных реакций



$$K_n = \frac{[\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H}][\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (1)$$

Применявшиеся ранее методы позволяли лишь грубо оценить среднее значение K_n . Существенный прогресс был достигнут при использовании метода ЯМР-¹H [3—7]. В спектре ЯМР-¹H раствора формальдегида в D_2O наблюдаются три сигнала, отвечающих протонам метиленгликоля и протонам концевых и средних OCH_2 -групп олигомеров. По их отношению можно рассчитать среднее значение K_n и в принципе оценить отношение между значениями констант для $n = 2$ и ≥ 3 . Значительно большую информацию может дать использованная в данной работе ЯМР-спектроскопия ¹³C.

Растворы с концентрацией 27, 13 и 6 вес.% готовили растворением параформа в воде (концентрация CH_2OH менее 0,5%), 30%-ный раствор в H_2O и раствор в D_2O — растворением очищенного газообразного формальдегида; pH растворов ~3,5. Концентрацию определяли поляриметрическим и сульфитным методами.

Спектры ЯМР-¹³C с шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия ¹³C—¹H снимали на спектрометре Фурье WH-90 «Брукер» на частоте 22,63 Мгц при температуре ~30°, число накоплений 1000. В качестве внутреннего стандарта прибавляли диоксан, для которого принято [8] значение химического сдвига 67,4 м.д. Площади пиков определяли по интегральной кривой. Вследствие влияния эффекта Оверхаузера, конечной длительности импульса (5 мксек), большой ширины спектра и других особенностей спектроскопии Фурье ¹³C площади пиков могут быть не строго пропорциональны числу ядер [8]. Для проверки снимали спектры с различными интервалами между импульсами (1,7 и 6,8 сек.) и спектры ¹³C без развязки от протонов. Для контроля были также сняты спектры ЯМР-¹H на частоте 90 Мгц раствора формальдегида в D_2O . Отношение площади сигналов метиленгликоля и концевых CH_2O -групп оказалось близким к определенному по спектру ¹³C. Ошибка определения площади $\pm 3\%$, кроме самого слабого пика средних звеньев высших олигомеров, для которого отношение сигнал : шум значительно ниже, чем у остальных сигналов.