

ПАИ синтезировали по методикам, аналогичным [5]. ПАК циклизовали термическим способом по ступенчатому режиму. Полимеры перед исследованием подвергали длительной экстракции ацетоном в аппарате Сокслета. Потери в весе на воздухе определяли на дериватографе; скорость подъема температуры 6 град/мин, размер частиц полимера не более 200 меш, навеска 100 мг. Термомеханические исследования проводили на приборе с постоянно приложенной нагрузкой 2,5 кГ/см².

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.
2. В. И. Горюхов, О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А16, 359, 1974.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, Высокомолек. соед., А10, 2058, 1968.
4. F. F. Holub, Пат. США 3410875, 1968.
5. F. F. Holub, Пат. США 3440215, 1969.
6. F. F. Holub, Пат. США 3749722, 1973.
7. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 876, 1966.
8. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоно-вых кислот, «Мир», 1964.
9. В. Б. Колычев, В. И. Парамонова, Сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964.
10. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
11. R. G. Barker, K. Ward, J. W. Green, J. Chem. Soc., 1964, 3475.

УДК 541.64:547.439

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЭПОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

*C. Л. Сосин, В. П. Алексеева, М. Д. Литвинова,
В. В. Коршак, А. Ф. Жигач*

Ряд авторов отмечает затруднения, связанные с синтезом эпоксипроизводных ферроцина с высоким выходом, в частности на стадии их выделения и очистки [1—3].

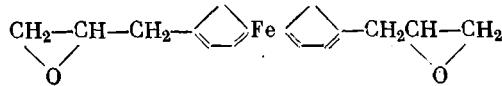
Ранее нами [4] было получено моноэпоксипроизводное ферроцина глицидилэфирного типа из 1,1'-(α -оксиэтил)ферроцина через стадию моноалкоголята и обработку последнего эпихлоргидрином (ЭХГ). Вторую гидроксильную группу в тех же и более жестких условиях не удалось ввести в реакцию с ЭХГ, возможно, вследствие пространственных затруднений.

Цель настоящей работы — синтез диэпоксидных производных ферроцина другого строения с глицидильными группами как удаленными от ферроценового ядра, так и непосредственно с ним связанными, и получение полимеров на основе этих производных.

Производное первого типа — диглицидиловый эфир ферроцендикарбоновой кислоты (ДЭФК) $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{C}(\text{O})-\text{Fe}-\text{C}=\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$

— получали по разработанной нами методике, исходя из дихлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты и глицидола. Смесь обоих компонентов обрабатывали металлическим натрием в условиях, исключающих полимеризацию глицидола под влиянием промежуточно образующегося алкоголята.

Производное второго типа — диглицидилферроцен (ДГФ)



получали по методике [3], исходя из дилитийферроцена и ЭХГ. Полимеризация ДГФ в работе [3] не была исследована.

ДГФ был получен нами с выходом 44% (вместо 16% по данным работы [3]) в результате длительной (~ 100 час.) обработки дилитийферроцена ЭХГ при -40° .

Получение ДГФ подтверждено данными элементного анализа. Найдено, %: С 64,49; Н 5,99; Fe 19,98. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Fe}$. Вычислено, %: С 64,44; Н 6,08; Fe 18,73.

В ИК-спектре ДГФ имеются полосы поглощения, характерные для эпоксигрупп в области 835 и 1250 см^{-1} , для CH_2 -групп в области 2870—2940 cm^{-1} и для связей С—Н ферроценовых колец в области 3100 cm^{-1} .

Содержание эпоксигрупп в ДГФ потенциометрическим титрованием [5] найдено равным 28,2% (вычислено 28,8%).

Термостойкость ДГФ по данным ТГА: 5%-ная потеря веса на воздухе наблюдается при 170° , в аргоне — при 250° .

ДЭФК был получен с выходом 91% при взаимодействии алкоголята глицидола с дихлорангидридом ферроцендикарбоновой кислоты. Исходную ферроцендикарбоновую кислоту синтезировали окислением диацитилферроцена гипохлоритом натрия [6] и далее переводили в соответствующий дихлорангидрид при реакции с оксалихлоридом [7].

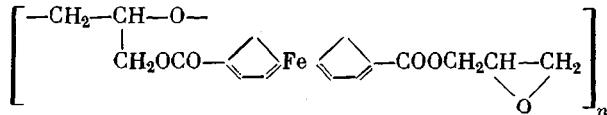
К диспергированному металлическому Na (0,02 моля), находящемуся в колбе с обратным холодильником под слоем серного эфира, прибавляли при перемешивании по каплям раствор дихлорангидрида ферроцендикарбоновой кислоты (0,01 моля) и глицидола (0,05 моля) в серном эфире со скоростью, обеспечивающей кипение эфира в колбе.

После растворения натрия с выделением водорода (в течение 45 мин.) отфильтровывали NaCl , растворитель и избыток глицидола отгоняли в вакууме ($40^\circ / 1 \text{ torr}$).

В остатке получали ДЭФК, который после перекристаллизации из эфира представлял собой темно-оранжевые кристаллы с т. пл. $38-40^\circ$. Найдено, %: С 55,63; Н 4,84; Fe 14,20. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Fe}$. Вычислено, %: С 55,98; Н 4,69; Fe 14,46.

Данные ИК-спектров подтверждают строение ДЭФК: наличие характерных полос поглощения для эпоксигрупп ($840, 920$ и 1280 см^{-1}), для $\text{C}=\text{O}$ - и С—О-связей в сложном эфире (1720 и 1140 см^{-1}), С—Н-связей в ферроценовом кольце (3100 см^{-1}). В спектре ЯМР имеется сильный сигнал, отвечающий протонам ферроценового ядра ($\tau = 4,9-5,0 \text{ м.д.}$), и сигналы протонов эпоксигрупп CH и CH_2 ($\tau = 6,2-6,5$ и $6,7-7,1 \text{ м.д.}$ соответственно). Содержание эпоксигрупп в ДЭФК — 22,5% (вычислено 22,3%). Исходя из ДЭФК, был получен гомополимер в присутствии катализатора — триэтаноламина [8]. Растворимый в ацетоне гомополимер ДЭФК (выход 38%) содержал 14% свободных эпоксигрупп.

При нагревании до размягчения ($\sim 200^\circ$) гомополимер, представляющий собой темно-красный твердый продукт, переходит в нерастворимое состояние. Строение растворимого гомополимера ДЭФК можно представить следующим образом:

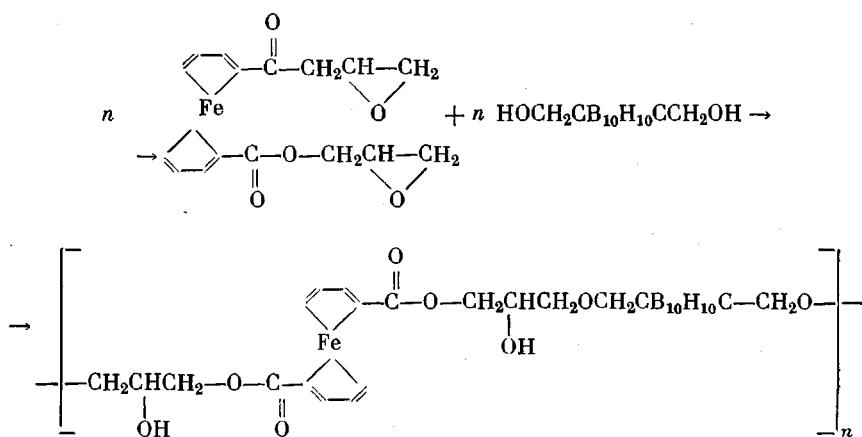


По данным ТГА, гомополимер ДЭФК на воздухе при 300° теряет 5% веса.

Было изучено взаимодействие ДГФ и ДЭФК с фталевым ангидридом и диметилолкарбораном. Получены также продукты взаимодействия ДГФ

с *m*- и *n*-карборандикарбоновыми кислотами и ДЭФК с фталевой кислотой и 2,2-бис-(4-оксифенил)пропаном(дианом).

Получение сополимера ДГФ и ДЭФК с мономерами можно представить следующей схемой:



Реакцию ДГФ и ДЭФК с указанными соединениями проводили в массе при эквимольном соотношении компонентов. Сополимеры получены в виде темно-красных продуктов (температура размягчения 60–130°), хорошо растворимых в ацетоне, а в некоторых случаях также в бензole и ТГФ.

Расторимые продукты взаимодействия ДГФ и ДЭФК с фталевым ангидридом и диметилолкарбораном представляют собой олигомеры (мол. масса до 3600). В случае фталевого ангидрида как с ДГФ, так и с ДЭФК сополимеры получены в основном в виде спицкого продукта (~70%).

Особенно легко проходит взаимодействие ДГФ с *m*- и *n*-карборандикарбоновыми кислотами. Реакция в этом случае проходит без нагревания при смешении компонентов в течение 20 мин.

Реакцию с фталевыми ангидридами, диметилолкарбораном, дианом и фталевой кислотой проводили в инертной атмосфере при нагревании (80–130°).

Из продуктов реакции растворимую часть выделяли обработкой бензолом, затем ацетоном. Растворимую часть отделяли от исходных соединений переосаждением из раствора в бензole гексаном или возгонкой исходных мономеров в вакууме.

Все полученные олигомерные продукты на основе ДГФ и ДЭФК по данным ТГА (на воздухе и в инертной атмосфере) в среднем теряют 5% веса около 300°; сополимеры с диметилолкарбораном при 800° теряют 30% веса.

Условия синтеза и свойства полученных продуктов представлены в таблице.

Строение полученных сополимеров подтверждают данные ИК-спектроскопии и элементного анализа (таблица). В ИК-спектрах сополимеров ДГФ и ДЭФК с фталевым ангидридом отсутствуют полосы поглощения, характерные для ангидридной группы в области 1775 и 1850 cm^{-1} . Сополимеры с фталевым ангидридом при нагревании полностью сшиваются за счет свободных эпоксигрупп.

Действительно, по данным потенциометрического титрования в растворимом сополимере с фталевым ангидридом остается ~1/5 часть эпоксидных групп от исходного их содержания в эквимольной смеси компонентов. В спицком продукте эпоксигруппы отсутствуют. Растворимые про-

Результаты опытов по взаимодействию ДГФ и ДЭФК с различными мономерами

Диэпокси-производное	Второй компонент	Условия реакции		Растворимый продукт		Данные элементного анализа растворимого продукта *			
		время, часы	T, °C	выход, %	ММ (абуллиоскопич.)	C	H	Fe	V
ДГФ	Фталевый ангидрид	1,0	50	30 **	650 (криоскопически в бензоле) 540 1250 720	64,00 64,50 47,25 47,80 45,27 45,20 44,98 45,20	5,29 4,96 6,81 6,82 5,67 5,70 5,57 5,70	14,08 12,50 11,31 11,11 9,99 10,51 11,21 10,51	— — 21,89 21,55 19,34 20,35 19,96 20,35
	o-Диметилолкарборан	6,0	100	96,5		47,80 45,13 43,81	6,82 5,85 6,03	11,11 9,54 9,95	— 17,17 18,47
	m-Карборандикарбоновая кислота	0,3	20	99		45,20 44,98	5,70 5,57	10,51 11,21	— —
	n-Карборандикарбоновая кислота	0,3	20	99		45,20	5,70	10,51	— 20,35
ДЭФК	Фталевый ангидрид	8,0	80	29	2400	56,76 58,23	4,74 4,51	10,43 10,41	— —
	o-Диметилолкарборан	2,0	130	91		43,81 45,13	6,03 5,85	9,95 9,54	— 17,17
	»	4,0	80	80	1600	45,80 47,40	5,95 5,27	10,25 11,91	13,38 11,53
	Фталевая кислота	1,0	50	37 ***		500	—	—	— —
		2,0	100	47,5	—	—	—	—	— —
	Диан	6,0	100	100 ****		64,95 64,50	5,79 5,57	8,01 9,08	— —
—	—	6,0	100	38 ****	—	55,15 55,98	5,27 4,69	13,59 14,46	— —
	—	4,0	80	—		—	—	—	— —

* В числителе найдено, в знаменателе вычислено для элементарного звена строения и состава соответствующего взятым компонентам ($C_{20}H_{22}O_8Fe$; $C_{20}H_{24}O_4FeB_{16}$; $C_{20}H_{30}O_6FeB_{16}$; $C_{20}H_{30}O_6FeB_{16}$; $C_{26}H_{24}O_9Fe$; $C_{40}H_{32}O_{14}Fe_2B_{16}$; $C_{40}H_{32}O_{14}Fe_2B_{16}$; $C_{38}H_{34}O_8Fe$; $C_{38}H_{34}O_8Fe$).

** Переосажден из бензола в гексане.

*** 37% продукта выделено переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир; кроме того, выделено 47,5% продукта, растворимого в ацетоне, но не растворимого в бензole.

**** При нагревании сополимер теряет способность к растворению.

дукты взаимодействия ДГФ с диметилолкарбораном и ДЭФК с дианом не содержат свободных эпоксигрупп, тогда как в растворимых сополимерах ДЭФК с диметилолкарбораном остается 10—20% эпоксигрупп от исходного количества (в зависимости от условий проведения реакции).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lorcovsky, J. prakt. Chem., 27, 6, 1965.
2. K. Schlägl, H. Egger, Monatsch. Chem., 94, 376, 1963.
3. H. Watanabe, J. Motoyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 784, 1966.
4. М. Д. Галкина, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б15, 164, 1973.
5. А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий, Лаковые эпоксидные смолы. «Химия», 1970.
6. K. Jamakava, H. Ochi, K. Arakawa, Chem. Pharmac. Bull. Japan, 11, 905, 1063.
7. F. W. Knobloch, W. H. Rauscher, J. Polymer Sci., 54, 651, 1961.
8. S. P. Panada, D. S. Sadafule, J. Polymer Sci., 13, A-1, 259, 1975.

УДК 541(64+127+18)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. В. Зуйков, А. И. Василенко, В. И. Елисеева

Принято считать, что скорость эмульсионной полимеризации стирола и других неполярных мономеров подчиняется уравнению Смита — Юэрта и зависит от концентрации эмульгатора c_e в степени 0,6 и концентрации инициатора c_i в степени 0,4 [1]. Близкий результат — пропорциональность скорости полимеризации $(c_e)^{0,6} \cdot (c_i)^{0,4}$ следует из теории Медведева [2]. Удовлетворительное экспериментальное подтверждение указанных соотношений найдено в работах [3—7], однако имеются литературные данные, свидетельствующие, что для большого числа мономеров порядок реакции по эмульгатору значительно ниже предсказываемого теорией [8—11]. В работах [10, 11] высказано предположение, что причиной наблюдаемых отличий является растворимость мономеров в воде.

Ранее нами было показано, что порядок реакции по эмульгатору при использовании одного и того же мономера (этилакрилата) зависит от типа эмульгатора и изменяется в пределах 0,2—0,4 [12, 13]. Было сделано заключение, что зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора связана с энергией адсорбции последнего. Очевидно, энергия адсорбции зависит не только от химической структуры ПАВ, но и от свойств межфазной поверхности, которые определяются на границе с водой природой мономера. Изменение молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз при замене одного мономера другим должно приводить к изменению энергии адсорбции эмульгатора и отражаться на зависимости скорости от его концентрации.

Цель настоящей работы — установление связи между кинетикой эмульсионной полимеризации и свойствами межфазной поверхности мономер / вода.

Использовали гомологический ряд алкилакрилатов и метилметакрилат как один из наиболее изученных полярных мономеров. Применили технические продукты, очищенные по общепринятой методике. Использовали фракции, характеристики которых приведены в табл. 1.

В качестве эмульгатора применяли додецилсульфат натрия (ДДСН) высокой степени чистоты фирмы «Serva» (ФРГ). Удельная электропроводность 1%-ного водного раствора эмульгатора при $20^\circ - 1,84 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Инициатором служил персульфат