

Из рисунка следует, что кинетические кривые накопления С=О-групп для обеих партий образцов имеют квазинасыщенный характер; концентрация групп С=О в образцах, находящихся в поле магнита, значительно занижена по сравнению с контрольными. По всей вероятности, магнитное поле изменяет маршруты химических реакций [7] и соответственно влияет на продукты выхода.

Таким образом, замедление химической реакции окисления, инициированное механической нагрузкой в поле постоянного магнита, несомненно представляет интерес и заслуживает всестороннего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузминский А. С., Майзельс М. Г., Лежев Н. Н., Докл. АН СССР, 71, 319, 1950.
2. Каримов С. Н., Бартенев Г. М., Сайдов Д., Нарзуллаев Б. Н., Султонов А., Высокомолек. соед., Б18, 639, 1976.
3. Сайдов Д., Марупов Р., Хабибуллоев Х., Тезисы кратких сообщений. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, «Наука», 1978, 106.
4. Кошелев Ф. Ф., Технология резины, Госхимиздат, 1951.
5. Кузминский А. С., Лежев Н. Н., Зуев Ю. С., Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
6. Эмануэль Н. М., Высокомолек. соед., А20, 2653, 1978.
7. Френкель Р. Ш., Пономарев В. С., Высокомолек. соед., Б18, 505, 1976.

Физико-технический
институт им. С. У. Умарова

Поступила в редакцию
28.II.1980

УДК 541.64:547.721

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРА ИЗ ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА

*Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Комарова Л. И.,
Хомутов В. А., Гонсалес Х. П., Сухова Г. И.*

Фурансодержащие полимеры, как правило, получают нагреванием соответствующих олигомеров в присутствии катализаторов и без них [1]. При этом образуются полимеры густосетчатого строения. Однако происходящие при этом реакции полимеризации и поликонденсации изучены крайне недостаточно. Поскольку протекание этих реакций обеспечивает образование трехмерной структуры и, следовательно, определяет свойства полимеров, представляло интерес детально исследовать этот процесс.

Исследовали дифурфурилиденакетон (ДФА) и дibenзилиденакетон (ДБА). При этом мы полагали, что отсутствие фуранового кольца в молекуле последнего позволит изучить особенности реакций полимеризации и поликонденсации ДФА.

ДФА и ДБА получали по известным методикам [2, 3] и дважды сублимировали в вакууме 10^{-3} тор; т. пл. соответственно 61 и 112°, что соответствует лит. данным [2, 3].

Образцы исследованных веществ нагревали в стеклянных ампулах объемом 0,5 мл при остаточном давлении 10^{-3} тор в интервале температур 100–500° в металлическом блоке. Точность поддержания температуры ±1°.

Анализ летучих продуктов осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД (3 модель), колонке длиной 2 м, наполненной «Порапаком Q» (США), при температуре колонки 90°, скорости газа-носителя (аргона) 20 мл/мин и детекторе по теплопроводности.

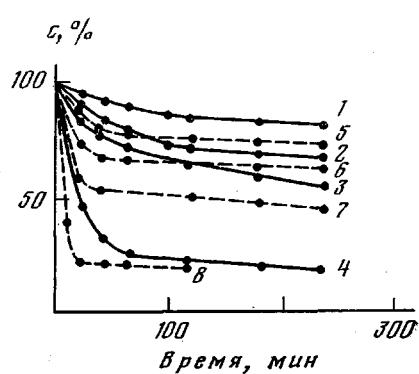


Рис. 1

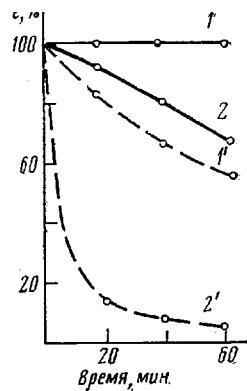


Рис. 2

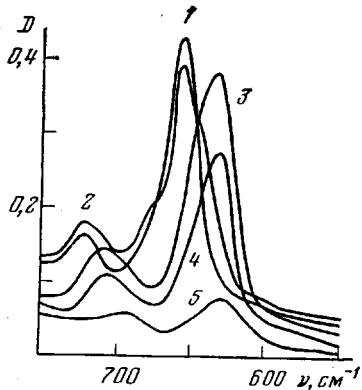


Рис. 3

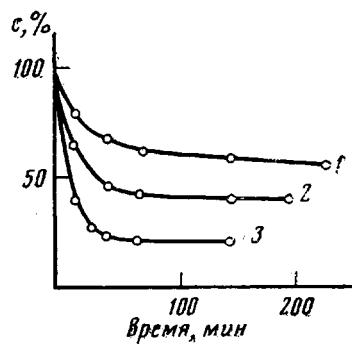


Рис. 4

Рис. 1. Изменение концентрации групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ при полимеризации ДФА (сплошные линии — без катализатора, штриховые линии — в присутствии *n*-толуолсульфокислоты): 1, 5 — 100, 2 — 175, 3 — 250, 4 — 300, 6 — 130, 7 — 150, 8 — 200°

Рис. 2. Изменение концентрации фурановых циклов (1, 2) и двойных связей (1', 2') на единицу массы олигомера; 1, 1' — 200°, 2, 2' — 250°

Рис. 3. ИК-спектры ДФА: 1 — исходный образец; 2, 3 — прогрет при 250° 10 мин (2) и 3 ч (3); 4, 5 — прогрет при 300° 10 мин (4) и 1 ч (5)

Рис. 4. Изменение концентрации групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ ДФА при температуре 150° в присутствии 2 вес.% бензойной (1), *p*-нитробензойной (2) и *n*-толуолсульфокислоты (3)

ИК-спектры снимали на спектрометрах UR-20 и «Perkin — Elmer-283» в таблетках с КВг. Предварительно на основании экспериментальных и литературных данных [4] были выбраны для анализа характерные полосы поглощения в ИК-спектре ДБА: неплоские колебания С—Н связей бензольного кольца 699 см^{-1} (полоса внутреннего стандарта) и 980 см^{-1} — неплоские колебания С—Н при двойной связи алифатического фрагмента. При ступенчатом нагревании пленки ДФА, нанесенной на пластинку КВг, в интервале температур $100\text{--}300^\circ$ через 20° с регистрацией ИК-спектров после каждого прогревания оказалось, что в ИК-спектре меньше всего меняются полосы, обусловленные неплоскими колебаниями фуранового кольца. В частности, это относится к полосе 760 см^{-1} , обусловленной неплоскими колебаниями $=\text{C}=\text{H}$ фуранового кольца. Поэтому эта полоса служила внутренним стандартом. Изменение количества двойных связей проводили по полосе 980 см^{-1} , т. е. практически относительно содержания в веществе фурановых ядер.

Реакцию полимеризации и поликонденсации сначала исследовали для модельного соединения ДБА. Из полученных экспериментальных данных следует, что при 200° в течение трех часов практически не происходит изменения концентрации двойных связей молекулы ДБА. Повышение температуры приводит к возрастанию скорости полимеризации, и при 300°

за 30 мин наблюдается полное исчезновение групп $\text{CH}=\text{CH}$ алифатического фрагмента. При этой температуре значительную роль начинают играть процессы конденсации с выделением воды, а выше — деструкции с образованием CO , CO_2 , CH_4 . Поскольку процессы отверждения фурановых олигомеров в значительной степени ускоряются в присутствии кислотных катализаторов, была исследована полимеризация ДФА в присутствии 2 вес.% *n*-толуолсульфокислоты. Как следует из экспериментальных данных, при использовании *n*-толуолсульфокислоты полимеризация идет с заметной скоростью уже при 130° и завершается практически на цело при 200° . Выделения газообразных продуктов и воды в этих условиях не наблюдали.

Реакция полимеризации ДФА по двойным связям алифатического фрагмента имеет место уже при 150° , а при 300° практически заканчивается за 10 мин (рис. 1). Изменение в олигомере ДФА содержания фурановых циклов было оценено только для растворимых образцов, полученных при температурах 200 и 250° с продолжительностью прогревания до 60 мин (рис. 2), по изменению интенсивности полосы 760 см^{-1} . Для этой цели использовали раствор олигомера в ацетоне при его концентрации 30 мг/мл. Для продуктов нагревания ДФА при 200° количество фурановых ядер не меняется, в тех же условиях двойные связи реагируют на 20%, а за 60 мин на 45%. При нагревании в течение 2 мин при 250° содержание фурановых ядер на единицу веса олигомера уменьшается на 10%, а двойных связей — на 88%; за 60 мин интенсивность полосы колебаний фуранового цикла уменьшается на 35%, а двойные связи исчезают практически полностью (реагируют на 96%). Таким образом, заметное участие фуранового цикла в процессе полимеризации происходит при температуре около 250° .

В ИК-спектре продуктов нагревания ДФА при температурах 200 — 250° , когда сильно уменьшается интенсивность полос колебаний двойных связей, происходит сдвиг полосы 760 см^{-1} в сторону низких частот (рис. 3). Последний факт хорошо согласуется с лит. данными [4, 5], из которых известно, что полоса неплоских колебаний $=\text{C}-\text{H}$ -связей фуранового цикла для двухзамещенного фуранового соединения с заместителями, не содержащими кратных связей, находится в области 730 см^{-1} . Выше температуры 250° реакция полимеризации с раскрытием двойных связей фуранового цикла происходит, по-видимому, со значительной скоростью, однако, определение температурного интервала интенсивного протекания этого процесса методом ИК-спектроскопии затруднено из-за уширения полос поглощения при снятии спектра в таблетках с KBr , а также из-за потери растворимости образцов вследствие образования полимера густосетчатого строения.

Полимеризация ДФА в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (2 вес.%) до температуры 100° не происходит, при 200° исчезновение двойных связей алифатического фрагмента осуществляется за 5 мин (рис. 1).

Сравнение каталитического воздействия бензойной кислоты ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$), *n*-нитробензойной ($K_a = 10^{-4}$) и *n*-толуолсульфокислоты ($K_a = 2 \cdot 10^{-1}$) свидетельствует о том (рис. 4), что чем выше константа основности K_a применяемого катализатора, тем с большей степенью конверсии происходит процесс полимеризации.

Выше температуры 300° как для ДБА, так и ДФА заметную роль начинают играть процессы поликонденсации и деструкции. Количество кислородсодержащих продуктов при нагревании ДФА до 500° практически полностью соответствует их количеству для ДБА и равно 100 мол.% при пересчете на кислород карбонильной группы. Вследствие этого можно полагать, что гетероцикл до 500° не принимает участия в образовании воды и окислов углерода и, очевидно, не разрушается. Дальнейшее повышение температуры пиролиза ДФА приводит к резкому возрастанию количества CO , выделяющегося из гетероциклических участков, количество

H_2O и CO_2 при этом остаются практически неизменными. При температуре 700° происходит полное удаление кислородсодержащих продуктов: 1,5 моля на моль исходного ДФА (выше температуры 500° образцы нагревали в кварцевых ампулах).

Расчет порядка реакции, исходя из экспериментальных кинетических кривых концентрация летучего продукта — время, в интервале температур 200 – 500° с использованием ЭВМ показал, что реакции выделения CO , CO_2 , CH_4 и H_2O подчиняются уравнению первого порядка. В связи с этим можно полагать, что образование воды происходит внутримолекулярно и параллельно с выделением окислов углерода и метана.

Таким образом, образование полимера из ДФА и процессы деструкции можно представить в следующей последовательности. На первой стадии (до температуры 250°) происходит полимеризация по двойным связям алифатического фрагмента молекулы ДФА, приводящая к образованию полимера как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов. Выше 250° начинают играть заметную роль реакции поликонденсации, сопровождающиеся выделением воды, и деструкции с выделением окислов углерода и низших углеводородов, причем до 500° ответственными за эти процессы являются карбонилсодержащие алифатические группировки. Выше 500° наблюдается деструкция гетероциклов и углеродного скелета полимера с образованием карбонизированного остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменский И. В., Унгуреан Н. В., Коварская Б. М., Итинский И. В., Пласт. мас-сы, 1960, № 12, 9.
2. Claisen L., Ponder J., Ann. Chem., 146, 233, 1884.
3. Claisen L., Claparède A., Ber. 14, 350, 1881.
4. Кросс А., Введение в практическую ИК-спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
5. Se'ne Chae M., Saumagne P., J. Chim. Phys., 69, 1246, 1972.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19.III.1980

УДК 541.64:546.214

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ТРОЙНЫМ СОПОЛИМЕРОМ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ЭТИЛИДЕННОРБОРНЕНОМ

Разумовский С. Д., Аначиков М. П., Кефели А. А.,
Зайков Г. Е.

При действии озона на растворы высокомолекулярных соединений, содержащих двойные связи, происходит разрушение макромолекул [1, 2]. В растворе накапливаются озониды и различные кислородсодержащие функциональные группы в количествах, эквивалентных присоединившемуся озону [3, 4]. О случаях увеличения ММ при протекании такой реакции раньше не сообщалось.

Изучая действие озона на тройные сополимеры этилена, мы нашли, что реакция озона с $\text{C}=\text{C}$ -связями тройного сополимера этилена с пропиленом и этилиденнорборненом в растворе сопровождается увеличением ММ сополимера. Ниже приведены результаты опытов и предложен механизм процесса.