

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.

Опыты проводили в барботажном реакторе (рис. 1), содержащем 20 мл раствора сополимера (0,6 г в 100 мл CCl_4). Через реактор продували озонокислородную смесь ($[O_3] = 5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) со скоростью 1,53 см³/с. Реактор был снабжен пористой пластинкой для диспергирования газа, термостатирующими рубашками и вискозиметром. Длину и диаметр капилляра вискозиметра подбирали таким образом, чтобы время истечения чистого растворителя составляло ~20 с.

Озон генерировали в электрическом разряде, его концентрации на входе и выходе из реактора измеряли спектрометрически при $\lambda = 254$ нм. В опытах использовали сополимер марки «Keltan-778», содержащий 23% пропилена и 1,7% этилиденнорборнена. Концентрацию этилиденнорборнена определяли по поглощению озона на приборе АДС ИХФ [5].

Низкомолекулярные примеси и антиоксиданты удаляли из каучука экстракцией метанолом. ММ исходного сополимера определили вискозиметрически в тетраглицине при 135°. Изменение характеристической вязкости в ходе обработки раствора сополимера озоном находили двумя способами: в контрольных опытах отбирали пробы и вычисляли $[\eta]$ как $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{ud}$ при $[c] \rightarrow 0$, в серийных опытах рассчитывали $[\eta]$ по эмпирическому уравнению [6]

$$[\eta] = (\eta_{ud}/c)/(1 + 0,333\eta_{ud})$$

Контрольные опыты показали, что расхождение между определениями не превышало 3%.

При пропускании газовой смеси через раствор сополимера озон поглощался практически полностью, его содержание на выходе ($[O_3]_r$) не превышало 2–0,2% от концентрации на входе ($[O_3]_0$); вязкость системы монотонно возрастала. При больших глубинах превращения наблюдали образование геля.

На рис. 2 приведены зависимости относительной вязкости раствора η_{rot} от времени и от концентрации озона. Из имеющихся в макромо-

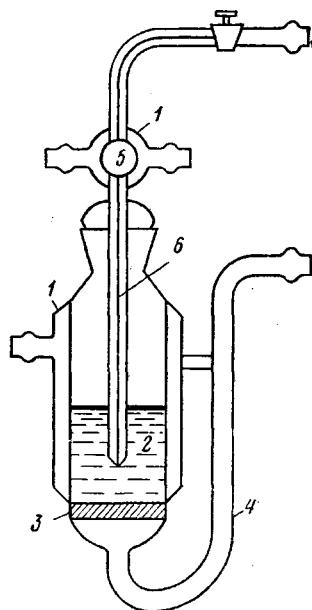
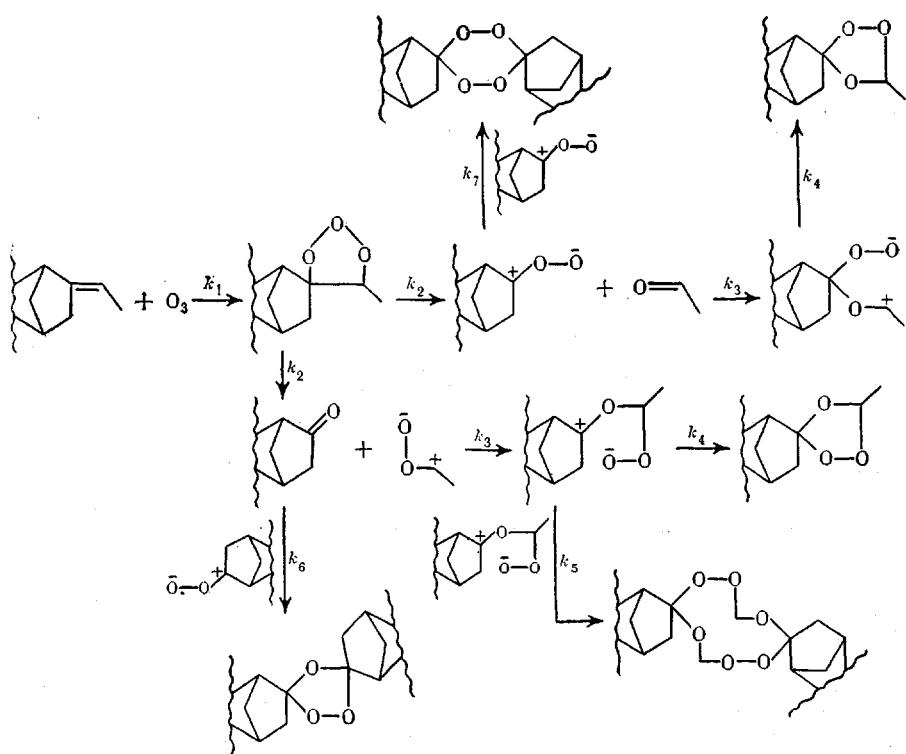


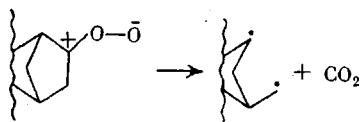
Рис. 1. Реактор для изучения реакции озона с сополимером этилена с пропиленом и этилиденнорборненом: 1 – рубашка, 2 – раствор, 3 – пористая пластина, 4 – ввод озонокислородной смеси, 5 – вискозиметр, 6 – капилляр вискозиметра



лекуле функциональных групп наиболее реакционноспособны по отношению к озопу связи C=C, скорость реакции которых на 6–8 порядков превосходит скорость реакции озона с C–H и другими связями в макромолекуле [7]. Поэтому протекающие в системе процессы по аналогии с известными [8] можно представить схемой (см. стр. 337).

Первичный продукт реакции озона с C=C-связью [9] – молозонид может распадаться по двум направлениям. Статистическое и перекрестное спшивание, изображенные на схеме (k_5 – k_7) обусловливают образование межмолекулярных связей и увеличение ММ.

Наряду с перечисленными в процессе спшивания могли участвовать различные побочные реакции, например рекомбинация радикалов, образующихся при изомеризации и распаде амфиона [10].



Чтобы оценить долю спивок, имеющих строение озонидов, раствор со-полимера обработали озоном до изменения $\eta_{\text{отн}}$ от 3,15 до 4,22, разделили на две порции и затем к первой добавили трифенилfosфит в количестве, эквивалентном прореагировавшему O₃ (рис. 3, кривая 1), а вторую нагре-ли в инертной атмосфере до 100° (рис. 3, кривая 2). Видно, что после разрушения озонидов система возвращается в исходное состояние, следовательно, основная часть спитого продукта образуется по реакциям с константами скоростей k_5 – k_7 .

В стационарных условиях скорость образования продуктов распада молозонида A равна скорости их расходования, поэтому справедливы со-отношения

$$\frac{dA}{dt} = k_1 [C=C] [O_3] - k_4 [A] - (k_5 + k_6 + k_7) [A]^2 = 0 \quad (1)$$

или

$$k_4 [A] + (k_5 + k_6 + k_7) [A]^2 = \omega [O_3]_0, \quad (2)$$

где ω – удельная скорость подачи газовой смеси (см³/с·см³ раствора).

Скорость спивки W_c равна

$$W_c = (k_5 + k_6 + k_7) \cdot [A]^2 \quad (3)$$

Анализ этих соотношений упрощается, если один из членов уравнения (2) заметно больше другого. Сопоставление данных рис. 2 с общим расходом озона позволяет оценить вклад процессов спшивания в общий баланс превращения. Число спивок γ связано с изменением ММ соотноше-нием

$$\gamma = \left(\frac{1}{M_0} - \frac{1}{M_t} \right) P, \quad (4)$$

где M_0 и M_t – молекулярные веса в начальный момент времени и по ходу озонирования соответственно; P – навеска, г.

На рис. 4 представлены зависимости числа спивок, отнесенных к одному акту реакции ρ , от концентрации озона и глубины реакции, вычисленные с помощью соотношения (4) из данных рис. 2. Видно, что число спивок колеблется в пределах 2–10% от общего количества продуктов реакции. Отсюда следует, что спивание является побочным процессом и стационарная концентрация промежуточных активных фрагментов в ус-

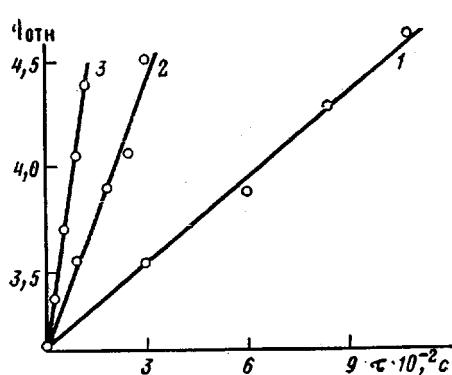


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной вязкости ($T=25^\circ$) от времени τ при различных концентрациях $[O_3]_0$, моль/л: $1 - 1,14 \cdot 10^{-5}$ (1); $2 - 2 \cdot 10^{-5}$ (2); $3 - 2,97 \cdot 10^{-5}$ (3)

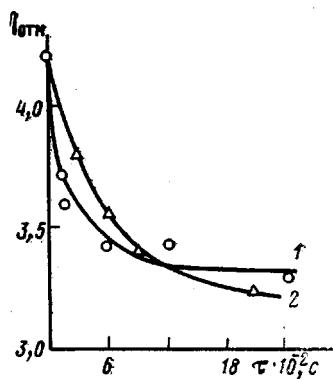


Рис. 3

Рис. 3. Изменение $\eta_{отн}$ проозонированного раствора каучука при его восстановлении трифенилфосфитом ($T=25^\circ$) (1) и при его термическом разложении ($T=98^\circ$) (2)

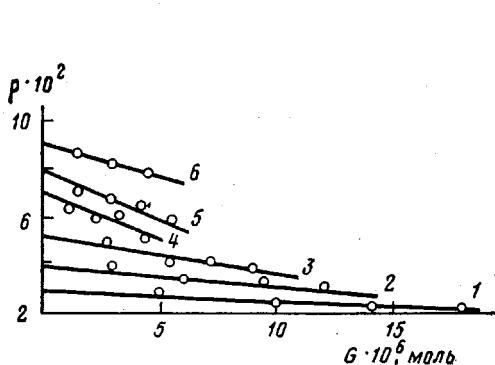


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость числа спивок на акт реакции ρ от количества прореагированного озона G при различных концентрациях $[O_3]_0$, моль/л: 1 – $1,14 \cdot 10^{-5}$; 2 – $1,35 \cdot 10^{-5}$; 3 – $2 \cdot 10^{-5}$; 4 – $2,34 \cdot 10^{-5}$; 5 – $2,97 \cdot 10^{-5}$; 6 – $3,23 \cdot 10^{-5}$

Рис. 5. Зависимость числа спивок на акт реакции ρ от $[O_3]_0$

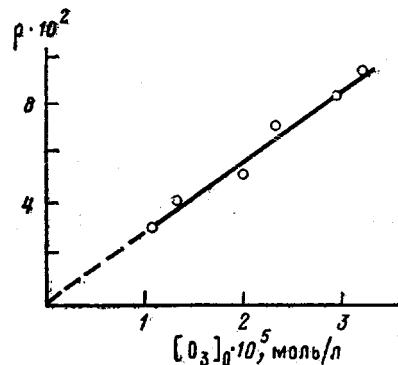


Рис. 5

ловиях опыта определяется соотношением

$$[A] \approx \frac{\omega [O_3]_0}{k_4} \quad (5)$$

Подстановка уравнения (5) в уравнение (3) позволяет связать скорость образования спивок с концентрацией озона

$$W_c = (k_s + k_e + k_t) \cdot (k_i)^{-2} \cdot \omega^2 \cdot [O_3]^2 \quad (6)$$

и найти зависимость ρ от $[O_3]_0$

$$\rho = W_c / \omega [O_3]_0 = (k_s + k_e + k_t) \cdot (k_i)^{-2} \omega [O_3]_0, \quad (7)$$

которая должна быть линейной функцией, как это и наблюдается на опыте (рис. 5). Соответствие опытных данных и модели позволяет считать, что предложенный механизм удовлетворительно объясняет причины увеличения вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Razumovsky, A. A. Kefeli, G. E. Zaikov, Europ. Polymer J., 7, 275, 1971.
2. В. И. Гордиенко, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Г. Н. Петров, Каучук и резина, 1978, № 2, 5.
3. С. Д. Разумовский, Г. А. Ниазашвили, И. А. Туторский, Ю. Н. Юрьев, Высокомолек. соед., А13, 195, 1971.
4. Г. А. Ниазашвили, И. А. Туторский, С. Д. Разумовский, Высокомолек. соед., Б13, 211, 1971.
5. Soviet instruments and scientific devices editoricts / advertisements, 3, 42, 1978.
6. Е. П. Джагарова, Т. М. Богосян, Ат. И. Василев, Химия и индустрия, 45, 206, 1973.
7. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974.
8. С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 335.
9. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 4, 1716, 1968.
10. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 3, 251, 1967.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1980

УДК 541.64:547.569

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕН(ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)МЕТАЛЛОСУЛЬФИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Пискунова Е. М.,
Коган А. С.

В литературе известны полиалкилен(дицикlopентадиенил)металлосульфиды, получаемые поликонденсацией дицикlopентадиенилдихлоридов металлов IVB группы с алифатическими дитиолами [1–3]. Полученные соединения могут служить полимерными катализаторами, стабилизаторами фотодеструкции, полупроводниками и т. п. [4]. В этой связи нам казалось интересным получить и исследовать некоторые свойства аналогичных полимеров на основе ароматических дитиолов. При этом можно было ожидать повышения термической и химической стойкости полимеров, учитывая более высокую прочность ароматического фрагмента и большую кислотность дитиофенолов.

Ранее в литературе такого рода полимеры не были описаны. Имеются лишь сообщения о проведении реакции дицикlopентадиенилдихлоридов титана и циркония с *o*-фенилендитиолами, приводящей к индивидуальным дитиофенолятам циклического строения [5, 6]. Для синтеза полимеров в реакции с дицикlopentадиенилтитандихлоридом (ТДХ) и дицикlopentадиенилцирконийдихлоридом (ЦДХ) нами были использованы двухъядерные дитиофенолы, содержащие тиольные группы в 4,4'-положениях различных бензольных колец.

ТДХ и ЦДХ получены взаимодействием тетрахлоридов титана и циркония с цикlopентадиенилнатрием по известной методике [7]; т. пл. 288 и 245° соответственно (лит. данные 289 и 244,5–245° [7]). Дифенил-, дифенилоксид-, дифенилсульфид- и дифенилсульфон-4,4'-дитиолы получены восстановлением соответствующих дисульфхлоридов цинковой пылью и соляной кислотой в растворе диоксана по методике работы [8]; т. пл. дитиофенолов соответственно равны 175; 103–104; 115; 137–138° (лит. данные: т. пл. дифенил-4,4'-дитиола 175–176°; дифенилоксид-4,4'-дитиола 103–104°; дифенилсульфид-4,4'-дитиола 114–115° и дифенилсульфон-4,4'-дитиола 135–138° [8]).

Синтез полимера на основе ТДХ и дифенилоксид-4,4'-дитиола (таблица, полимер 1). В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, вводом для аргона, термометром и капельной воронкой загружали 1,25 г (0,005 моль)