

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Michel A., Castaneda E., Guyot A.* Peroxide in PVC ozonization.— *J. Macromolec. Sci. Chem. A.*, 1978, v. 12, № 2, p. 227.
2. *Минскер К. С., Федосеева Г. Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 61.
3. *Гатауллин Р. Ф., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Абдуллин М. И., Минскер К. С., Заиков Г. Е.* Кинетика реакции озона с поливинилхлоридом.— *Кинетика и катализ*, 1978, т. 19, № 1, с. 228.
4. *Абдуллин М. И., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Влияние озона на деструкцию поливинилхлорида.— *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 5, с. 1143.
5. *Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е., Кефели А. А., Парийский Г. Б., Разумовский С. Д., Топтыгин Д. Я.* Кинетика образования перекисных радикалов при озонировании полистирола и поливинилциклогексана в твердой фазе.— *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 9, с. 2038.
6. *Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е., Кефели А. А., Парийский Г. Б., Разумовский С. Д., Топтыгин Д. Я.* О роли свободнорадикальных реакций в процессе взаимодействия озона с твердым полистиролом и поливинилциклогексаном.— *Высокомолек. соед. Б*, 1978, т. 20, № 9, с. 699.
7. *Рубан Л. В., Раковски С. К., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* О составе перекисных продуктов реакции озона с циклогексаном.— *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1976, № 9, с. 2104.
8. *Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Взаимодействие полиэтилена с озоном.— *Высокомолек. соед. А*, 1971, т. 13, № 4, с. 803.
9. *Комиссаров В. Д., Герчиков А. Я., Галимова Л. Г., Денисов Е. Т.* Цепная реакция окисления озоном органических веществ.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 213, № 4, с. 881.
10. *Попов А. А., Раковски С. К., Шопов Д. М., Рубан Л. В.* Механизм реакции предельных углеводородов с озоном.— *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1976, № 5, с. 982.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VII.1980

УДК 541.64:547 (315.2+35)

### РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\alpha$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДЕНЭТИЛФЕРРОЦЕНА С БУТАДИЕНОМ И ИЗОПРЕНОМ

*Гулимов В. И., Вишнякова Т. П., Власова И. Д.,  
Табасаранская Т. З.*

В литературе имеются сообщения о синтезе ферроценсодержащих эластомеров по реакции сополимеризации производных ферроцена с двойной связью в боковой цепи (винил-, этинилферроцен, ферроценилбутадиен и другие) с непредельными углеводородами [1—4].

В настоящей работе приведены результаты исследования радикальной сополимеризации  $\alpha$ -циклопентадиенилиденэтилферроцена (ЦЭФ) с бутадиеном и изопреном. ЦЭФ легко получается в одну стадию конденсацией ацетилферроцена с циклопентадиеном с высоким выходом.

ЦЭФ перекристаллизовывали из этилового спирта, выход кристаллического продукта темно-фиолетового цвета 75%, т. пл. 358—359 К [5]. Бутадиен перегоняли над гидридом кальция, чистота 99,8%. Изопрен перегоняли над гидридом кальция ( $n_D^{20}$  1,4216, т. кип. 307 К), чистота 99,8%. Чистоту бутадиена и изопрена определяли на хроматографе ЛХМ-8МД. ДАК перекристаллизовывали из метилового спирта (т. пл. 375 К). Перекись ди-*трет*-бутила (ПТБ) перегоняли в вакууме при 313 К/6,65·10<sup>3</sup> н/м<sup>2</sup>. Диоксан использовали свежеперегнаный, т. кип. 374 К,  $n_D^{20}$  1,4224.

Сополимеризацию ЦЭФ с бутадиеном проводили в присутствии ДАК при 333—353 К, в течение 16—48 ч, а с изопреном в присутствии ПТБ при температуре 373—443 К в течение 1—5 ч в растворе диоксана в запаянных ампулах; количество

Таблица 1

**Сополимеризация ЦЭФ (M<sub>1</sub>) с бутадиеном и изопреном**  
(Концентрация мономеров 6,3 моль/л, инициатора \* — 2 вес.%)

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. доли		Выход сополимера, вес. % на сумму мономеров	Содержание в сополимере			MM
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>		%	мол. %		
				Fe	m <sub>1</sub>	
<b>Сополимеризация с бутадиеном</b>						
0,0099	0,9901	7,14	2,66	3,38	96,62	5080
0,0090	0,9910	7,87	2,47	3,13	96,87	11 000
0,0083	0,9917	7,99	2,32	2,94	97,06	13 450
0,0076	0,9924	8,36	1,96	2,49	97,51	15 810
0,0071	0,9929	8,67	1,91	2,42	97,58	17 350
0,0066	0,9934	8,76	1,53	1,94	98,06	18 790
0,0062	0,9938	10,29	1,21	1,54	98,46	20 500
0,0058	0,9942	11,51	1,01	1,28	98,72	26 340
0,0055	0,9945	11,99	0,78	0,99	99,01	28 690
<b>Сополимеризация с изопреном</b>						
0,0111	0,9889	8,7	3,02	4,13	95,87	3323
0,0099	0,9901	9,7	2,76	3,73	96,27	4790
0,0090	0,9910	10,0	2,50	3,34	96,66	6790
0,0083	0,9917	10,4	2,10	2,76	97,24	9120
0,0076	0,9924	12,1	1,88	2,45	97,55	12 020
0,0071	0,9929	12,5	1,56	2,00	98,00	22 910
0,0066	0,9934	14,9	1,26	1,60	98,40	25 412
0,0062	0,9938	14,7	1,10	1,38	98,62	26 720
0,0058	0,9942	15,1	0,66	0,84	99,16	28 840

\* ДАК для бутадиена (343К) и ПТБ для изопрена (423К, 1 ч).

Таблица 2

**Зависимость от температуры скорости сополимеризации ЦЭФ с бутадиеном и изопреном**  
([C<sub>ин</sub>]=0,14, [C<sub>м</sub>]=6,32 моль/л)

Сономер	T, К	v · 10 <sup>6</sup>	Сономер	T, К	v · 10 <sup>6</sup>
Бутадиен	333	5,51	Изопрен	373	1,59
	343	7,04		423	2,58
	353	7,68		443	2,94

инициатора 1—3% от общей массы мономеров. Реакцию проводили при мольных соотношениях ЦЭФ: бутадиен = 1:100 — 1:80 и ЦЭФ:изопрен = 1:90 — 1:170. При больших мольных соотношениях образования эластомеров не наблюдали. После окончания реакции из ампул отгоняли растворитель, остаток растворяли в толуоле и высаживали в метанол. Пересаживание проводили 2 раза. Выход сополимеров при различных отношениях составлял 6,3—15,1%.

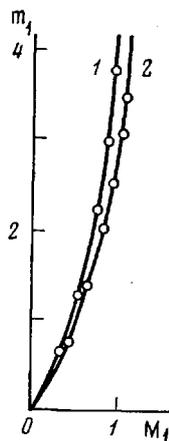
Состав сополимеров определяли по содержанию железа в образце, молекулярные массы — вискозиметрическим методом.

Полученные сополимеры представляли собой темно-коричневые каучукоподобные продукты с содержанием железа 0,66—3,02%, с M=3300—28 840 (табл. 1). Результаты турбидиметрического титрования сополимеров показали, что все полученные продукты представляют собой сополимеры. В ИК-спектрах ферроценсодержащих полибутадиена и полиизопрена имеются полосы поглощения, характерные для ферроценовой структуры (815, 1010, 1108, 3100 см<sup>-1</sup>), а также полосы при 850, 890 и 910 см<sup>-1</sup>, характерные для 1,4-транс-, 3,4- и 1,2-замещений по двойной связи изопрена и полосы при 910, 970, 990 см<sup>-1</sup>, характерные для 1,4-транс- и 1,2-за-

мещений по двойной связи бутадиена. Оценка количественного состава по ИК-спектрам по методике работы [6] показала, что в ферроценсодержащем полиизопрене в основном преобладает структура с 1,4-транс- (83,5%) и имеется небольшое количество 1,2- (7,5%) и 3,4-замещений (9,0%). ИК-спектры соединений регистрировали на спектрофотометре UR-20 в виде тонких пленок, нанесенных на окна КВг.

Константы сополимеризации системы ЦЭФ — бутадиен, вычисленные по интегральному уравнению состава сополимера [7], имеют следующие значения  $r_1=1,51$  и  $r_2=0,017$ , а для системы ЦЭФ — изопрен  $r_1=1,91$  и  $r_2=0,014$ . Для определения факторов активности ЦЭФ была использована схема  $Q-e$  [8]. Значения  $Q_2=2,39$  и  $e_2=-1,05$  для бутадиена и  $Q_2=3,33$  и  $e_2=-1,22$  для изопрена взяты из таблицы работы [9]. Оказалось, что значения  $Q$ , и  $e$  для ЦЭФ равны 2,97 и  $-0,85$  соответственно. Поскольку величины констант сополимеризации ЦЭФ выше, чем диеновых углеводородов, сополимеры обогащены ЦЭФ. Полученные данные показывают, что при сополимеризации ЦЭФ с бутадиеном и изопреном, когда величина  $r_1 > 1$ , а  $r_2 < 1$ , азеотропных смесей нет. Кривая зависимости состава сополимера от исходной концентрации мономера представлена на рисунке. Зависимость скорости сополимеризации ЦЭФ с бутадиеном и изопреном от температуры приведена в табл. 2.

Таким образом, показана возможность получения ферроценсодержащего полибутадиена и полиизопрена сополимеризацией ЦЭФ с бутадиеном и изопреном в присутствии ДАК и ПТБ и установлено, что сополимеры обогащены звеньями ЦЭФ.



Кривая зависимости состава сополимера от исходной концентрации мономера.  $M_1$  и  $m_1$  — мольные доли ЦЭФ в исходной смеси и в сополимере соответственно: 1 — сополимеризация ЦЭФ с бутадиеном при 333К, 2 — ЦЭФ с изопреном при 423К

#### ЛИТЕРАТУРА

1. George M. H., Hayes G. F. Free Radical Copolymerization of Butadien and Vinylferrocene.— *Macromolekul. Chem.*, 1976, v. 177, № 2, p. 399.
2. Джаши Л. В., Сосин С. Л., Ангинова Б. А., Коршак В. В. Исследование процесса сополимеризации винилферроцена с изопреном.— *Высокомолек. соед. Б*, 1974, т. 16, № 6, с. 427.
3. Landayt D. C. V., Reed S. F. Organometallic Polymers. Copolymerization of Vinylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl and Vinylferrocene with N-Vinyl-2-pyrrolidone.— *J. Polymer Sci.*, 1971, v. 9, № 11, с. 3175.
4. Толстых Л. И. Исследование сополимеризации ферроценилацетилен с изопреном: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИНХ им. И. М. Губкина, 1974, 133 с.
5. Furdik M., Toma S., Suchy J. O. Derivatoch Ferocenu (III) fulveny na baze monoacetilferocenu a diacetilferocenu.— *Chem. Zves.*, 1961, v. 15, № 8, p. 547.
6. Нельсон К. В., Скрипова С. С., Козлова Н. В. Новые методы изучения цис- и транс-конфигураций в синтетических полиизопренах по инфракрасным спектрам поглощения.— В кн.: Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М.— Л.: Химия, 1965, с. 85.
7. Alfrey T., Price C. C. Relative reactivities in vinyl copolymerization.— *J. Polymer Sci.*, 1947, v. 2, № 1, p. 101.
8. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 598.
9. Rausch M. D., Siegel A. Organometallic  $\pi$ -complexes. Vinylmetallocenes.— *J. Organomet. Chem.*, 1968, v. 11, № 2, p. 317.

Московский институт  
нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию  
3.VII.1980