

3. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 253.
4. Керимов М. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Баку: ИФАН АзССР, 1979. 162 с.
5. Bacquet G., Dib J., Wu C. Y., Wertheimer M. R., Jelon A., Densley J. R., Boggs S. A. IEEE Trans. Electr. Insulat., 1978, v. 13, № 3, p. 157.
6. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 203.

Институт физики АН АзССР

Поступила в редакцию
20.XI.1980

УДК 541.64:546(77+78)

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ БЕНЗОТИОФЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ВЫСШИМИ ХЛОРИДАМИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

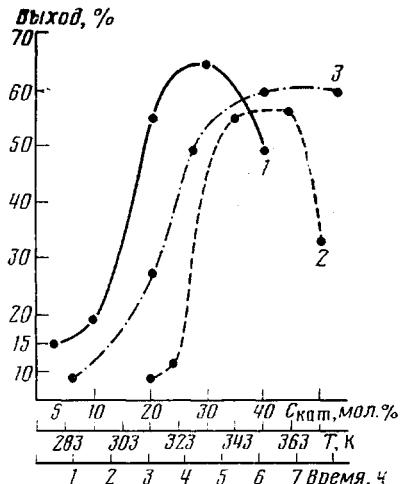
**Вэрснэк М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И.,
Анненкова В. М., Абзаева К. А.**

В настоящем сообщении представлены результаты поликонденсации бензотиофена в присутствии MoCl_5 и WCl_6 . Ранее нами показано [1], что соединения тиофенового ряда под влиянием галогенидов молибдена и вольфрама довольно активно вступают в реакцию поликонденсации с сохранением тиофенового кольца и образованием полимеров с системой со-пряженных связей.

Из литературных данных известна [2] крайне слабая активность бензотиофена в реакции полимеризации в присутствии катионных катализаторов, таких, как AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 . Полученные полимеры, как правило, плохо растворимы в органических растворителях и обладают низкой молекулярной массой (приведенная вязкость составляла $0,001\text{--}0,004 \text{ м}^3/\text{кг}$), а максимальный выход полибензотиофенов не превышал 30%. Кроме того, в случае применения данных катализаторов процесс протекал в жестких условиях (либо в среде кипящего толуола, либо при $194,84 \text{ K}$).

Для установления оптимального режима поликонденсации бензотиофена в присутствии MoCl_5 и WCl_6 изучали влияние количества катализатора, температуры, продолжительности реакции и природы растворителя на процесс поликонденсации (рисунок).

Оптимальными условиями, позволяющими получить продукт поликонденсации с выходом 55–65%, являются: температура $343\text{--}363 \text{ K}$, продолжительность 6–8 ч, количество катализатора 20–30 мол.%. Изменение природы растворителя (гептан, CCl_4 , бензол) не оказывает существенного влияния на выход продукта поликонденсации.



Зависимость выхода продукта реакции от мольной концентрации катализатора (1), температуры реакции (2) и продолжительности процесса (3)

Бензотиофе́н очищали перекристаллизацией из метанола, т. пл. 305,15 К; степень чистоты 99,4–99,6% (хроматографически). Пятихлористый молибден и шестихлористый вольфрам очищали возгонкой в вакууме [3]. Поликонденсацию бензотиофена проводили в запаянных ампулах, наполненных сухим аргоном. По окончании реакции содержимое ампул обрабатывали смесью метанол:соляная кислота 3:1 (для удаления катализатора). Продукт реакции очищали переосаждением из диоксана метанолом. ММ измеряли методом обратной эбулиоскопии в хлороформе.

Найдено, %: С 70,24; Н 4,40; S 23,13. С₈H₆S. Вычислено, %: С 71,64; Н 4,46; S 23,89.

Олигомеры бензотиофена представляют собой светлоокрашенные порошки, растворимые в диоксане, ТГФ, ДМСО и других органических растворителях. Молекулярные массы их составляют 600–700, что соответствует числу мономерных звеньев $n=5\text{--}6$.

Для изучения строения полученных олигомеров были сняты ИК-спектры. Наличие полос поглощения, характерных для бензольного и тиофенового колец (6,25; 3,25 и 13,3; 9,6 мкм соответственно) позволяет считать, что процесс образования олигомеров протекает без изменения основной структуры мономера.

Данные ПМР-спектроскопии подтверждают этот факт и указывают на присутствие протонов как фенильного, так и тиофенового колец.

Так, в спектре исходного бензотиофена наблюдаются два мультиплета: 1) симметричный квартет в области с центром $\delta=7,70$ м. д. относится к протонам тиофенового кольца ($J_{\text{HH}}=5,6$ Гц), 2) симметричный мультиплет в области с центром $\delta=7,24$ м. д. относится к протонам фенильного ядра. В спектре олигомера наблюдаются два широких сигнала без тонкой структуры: один в области $\delta=7,70$ м. д., второй – при $\delta=7,24$ м. д. Соотношение интенсивности сигналов в олигомере (1:2) соответствует их соотношению в мономере. Можно предположить, что поликонденсация бензотиофена осуществляется за счет отщепления протона как от тиофенового, так и от бензольного колец¹.

Данные о строении олигомеров позволили сделать вывод о том, что их образование протекает по реакции поликонденсации. Это подтверждается образованием газообразных продуктов реакции в процессе получения олигомеров. Найдено, что основную массу газообразных продуктов составляет хлористый водород (до 90%). Обнаруженный в газообразных продуктах сероводород составляет всего тысячную долю от общей серы, что, по всей вероятности, связано с образованием H₂S в результате побочных реакций.

Исследование полученных полимеров показало, что они обладают комплексом ценных свойств.

Так, по данным термогравиметрического анализа, эти олигомеры имеют температуру начала разложения 613 К. Температура размягчения олигомеров бензотиофена 368–393 К. Их термопластичность и термостойкость в сочетании с растворимостью в органических растворителях делают возможным перерабатывать их в изделия.

Олигомеры бензотиофена обладают сорбирующей способностью: 1 кг их адсорбирует 10 г-моль цинка и 0,7 г-моль свинца.

Отличительной чертой полученных олигомеров является их высокий показатель преломления (n_D^{20} 1,7–1,9), что открывает возможности применения их в оптике.

¹ Спектры ПМР представлены И. Д. Калихман.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 780.
2. Zaffran Ch., Marechal E. Bull. Soc. Chim. France, 1970, v. 27, № 10, p. 3523.
3. Глухов И. А., Елисеев С. С. В кн.: Металлургия вольфрама, молибдена и ниobia. М.: Наука, 1967, с. 190.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
9.XII.1980

УДК 541.64:536.7:539.2

СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УСИЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НАПОЛНИТЕЛЯМИ

*Гузев В. В., Мартынова Л. М., Шкаленко Ж. И.,
Уртминцева Н. П.*

А. П. Александров впервые указал на различное поведение некристаллизующихся и кристаллизующихся эластомеров при наполнении [1, 2]. Он разделил все эластомеры на две группы, различающиеся прочностью на разрыв: группа I с прочностью ~3 МПа, группа II с прочностью ~30 МПа. Прочность материалов группы I можно введением наполнителей повысить в 5–8 раз, материалы же группы II не усиливаются при наполнении.

А. П. Александров объяснил различие между полимерами тем, что материалы группы II в отличие от группы I кристаллизуются при растяжении, и образующиеся кристаллиты играют роль активного наполнителя. Отсюда следует, что один и тот же наполнитель, введенный в некристаллизующийся или кристаллизующийся эластомер, может усиливать или не усиливать их. С этих позиций нам представляется, что структурно-термодинамический анализ процесса деформации различных полимеров будет весьма полезен для понимания механизма их усиления наполнителями.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследований влияния наполнителей на прочность пластифицированных композиций ПВХ, которые сопоставлены с результатами исследования термодинамики деформации подобных композиций, описанными в работе [3].

Композиции содержали на 100 вес. ч. ПВХ 50 вес. ч. пластификатора ди-2-этилгексилсебацината (ДОС) и различное количество наполнителей, некоторые свойства которых приведены в таблице.

Все образцы композиций, изученных в настоящей работе, получены путем вальцев-

Свойства исследованных наполнителей

Наполнитель	Формула основного вещества	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр частиц, Å	Форма частиц	Плотность, г/см ³
Аэросил А-200 (ГОСТ 44922-77)	SiO ₂	175	150	Сферическая	2,28
Дегидратированный каолин «Clay M-501»	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	10	2340	Пластиначатая	2,56
Мел химически осажденный (ГОСТ 8253-72)	CaCO ₃	3	7250	Неправильная	2,76
Аэросил, модифицированный аминофенилметилен-диэтоксисилианом (AM-2) (ТУ 6-18-221-75)	SiO ₂	164	188	Сферическая	1,95