

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В. Ф., Матвеева А. В., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 7, с. 1444.
2. Громов В. Ф., Матвеева А. В., Абкин А. Д., Хомиковский П. М., Мирохина Е. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 179, № 2, с. 374.
3. Shapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. N. Y.—L.; Intersci. Publ., John Wiley and Sons, Inc., 1962, p. 326.
4. Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Хомиковский П. М. А.с. 235997 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1969, № 6, с. 83.
5. Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Хомиковский П. М. Пат. 1645065 (ФРГ).—Опубл. в Б. И., 1973, № 22, с. 40.
6. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Афоньшин Г. Н., Бражкина С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 774.
7. Корнеева Г. П., Шейнкер А. П., Виноградова Г. А., Родзугина И. И., Абкин А. Д., Макаров В. А. Пласт. массы, 1980, № 7, с. 44.
8. Громов В. Ф., Шейнкер А. П., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 365.
9. Collinson E., Dainton F. S., McNaughton G. S. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 489.
10. Gunari A. A., Gundiah S. Makromolek. Chem., 1981, B, 182, № 1, S. 1.
11. Nagase K., Sakaguchi K. J. Polymer Sci., 1965, v. 3, № 7, p. 2475.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21.II.1983

УДК 541.64:547.315.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

*Мушина Е. А., Махина Т. К., Кирия И. В.,
Харькова Е. М., Бондаренко Г. Н., Литвинов И. А.,
Артамонова С. Д., Дышлевский Ю. Н., Кренцель Б. А.,
Табер А. М.*

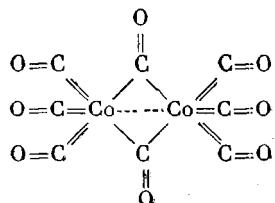
Превращение аллена под влиянием комплексов переходных металлов: представляет интерес в связи с возможностью получения олигомеров, полимеров и полупродуктов для органического синтеза.

В настоящее время открыты новые перспективные способы получения аллена из газообразных продуктов пиролиза бензинов и средних дистиллятов [1–4], что делает аллен вполне доступным.

Ранее исследовали полимеризацию аллена и его производных под влиянием *бис-*п*-аллилнильгальогенидных* комплексов [5, 6]. Определены основные кинетические закономерности полимеризации аллена и 1,1-диметилаллена. Высказано предположение о природе активных центров в процессе полимеризации 1,1-диметилаллена под влиянием *бис-*п*-аллилнильбромида*.

Для выяснения природы металла и лигандов на процесс полимеризации аллена и свойства получающихся полимеров исследовали полимеризацию аллена на промышленном катализаторе оксосинтеза $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Известно, что дикобальтооктакарбонил содержит два типа карбонильных групп (мостиковые и концевые) и имеет структуру



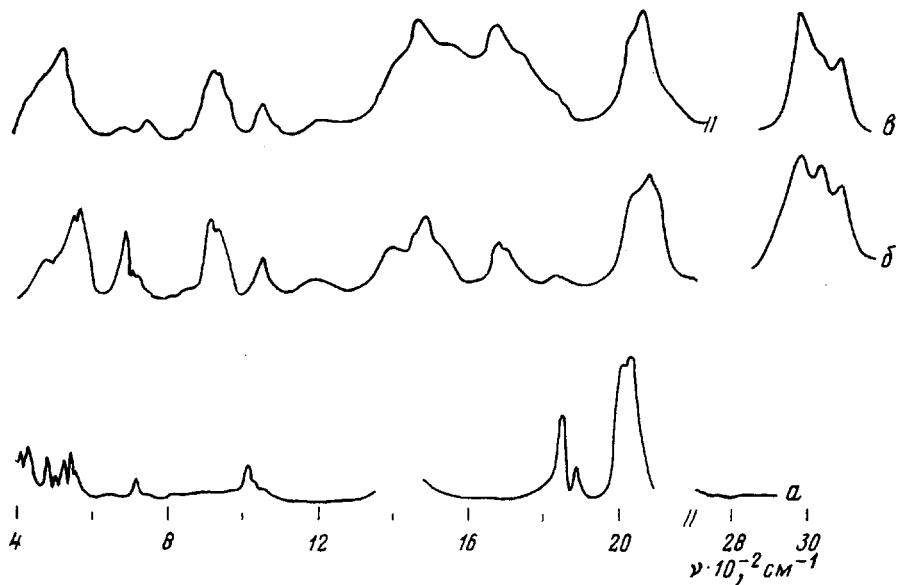


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (а), продукта его взаимодействия с алленом (б) и продукта разложения последнего на воздухе (в)

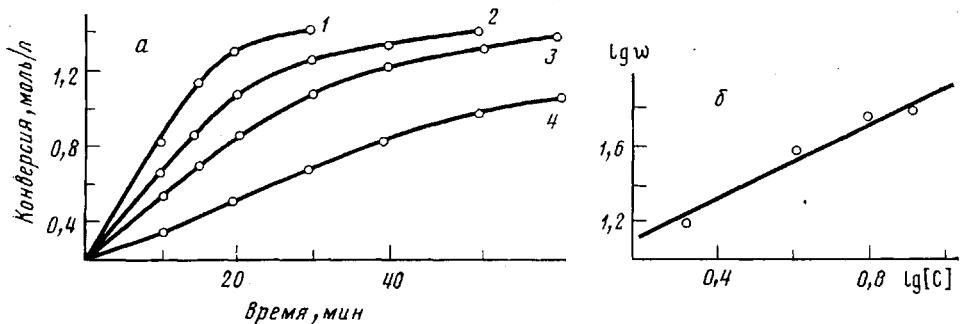


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации аллена в хлорбензоле (а) и зависимость скорости полимеризации аллена от концентрации катализатора (б). а: концентрация катализатора, моль/л: 1 – $8.4 \cdot 10^{-3}$; 2 – $6.3 \cdot 10^{-3}$; 3 – $4.2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $2.1 \cdot 10^{-3}$; концентрация аллена 1,4 моль/л; 30°

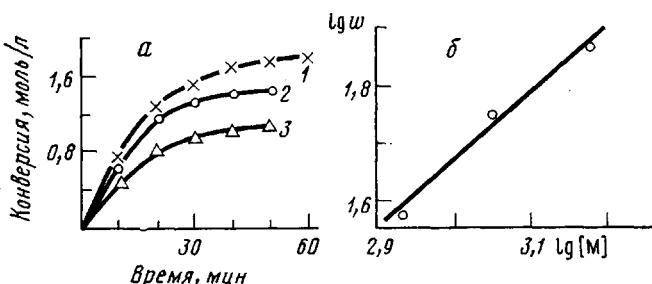


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации аллена под влиянием Со-органического катализатора (а) и зависимость скорости полимеризации аллена от концентрации мономера (б). а концентрация катализатора $8.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л 30°; концентрация аллена, моль/л: 1 – 1,78; 2 – 1,4; 3 – 1,07

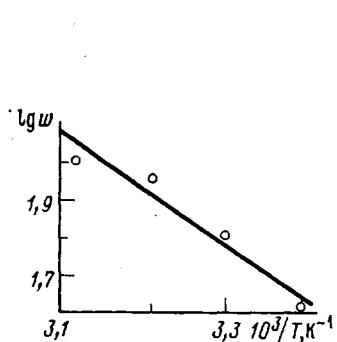


Рис. 4

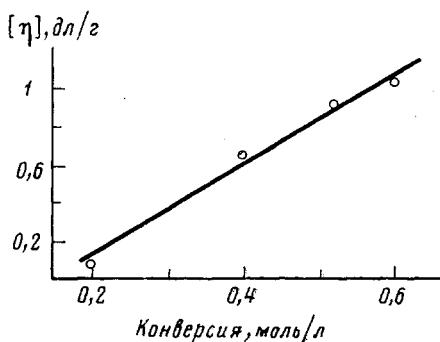


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации аллена от температуры в координатах Аррениуса

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости полиаллена от глубины конверсии мономера

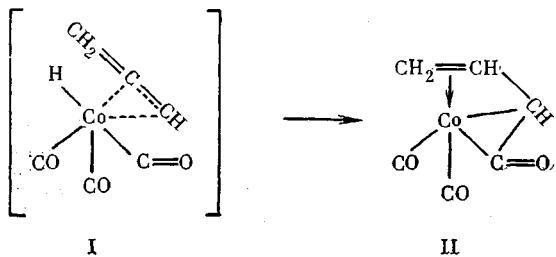
При взаимодействии с ацетиленами замещаются мостиковые карбонильные группы [7], а при взаимодействии с бутадиеном — концевые [8].

Обнаружено, что при взаимодействии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с алленом при мольном соотношении аллен: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 2$ образуется эффективный катализатор полимеризации аллена. При этом выделяется CO по уравнению (установлено хроматографически) $2\text{C}_3\text{H}_4 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4 + 2\text{CO}$.

Методом криоскопического титрования в атмосфере аргона определена ММ полученного Со-органического соединения, которая оказалась равной 183, что свидетельствует о мономерной форме соединения [9].

ИК-спектры полученного Со-органического соединения представлены на рис. 1. Полосы, характеризующие алленовую структуру мономера ($\nu_{\text{C}-\text{C}=\text{C}}$ 1970 и $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3090 cm^{-1}), в спектре отсутствуют. Полосы концевых связей $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 2010, 2030 cm^{-1} исходного $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ немного смешиваются в коротковолновую область (рис. 1, а), а полосы, характеризующие мостиковые связи $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1850, 1880 cm^{-1} , полностью исчезают (рис. 1, б) в спектре комплекса. Две широкие полосы в области 1480–1520 и 1680–1730 cm^{-1} могут быть связаны с наличием в комплексе группы $\text{C}=\text{C}=\text{O}$. В спектре комплекса имеются полосы средней интенсивности 680, 3040 cm^{-1} , которые сразу же исчезают при контакте с воздухом (рис. 1, в). Поглощение в этих областях спектра может быть обусловлено валентными колебаниями $\nu_{\text{C}-\text{Co}}$ и $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в координированной с Со группой $\text{CH}_2=\text{C}\leqslant$.

Таким образом, спектральное исследование продуктов взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с алленом свидетельствует в пользу исчезновения мостиковых связей $\text{C}=\text{O}$ при Со и появления σ -связанных и π -координированных алкилиденовых групп при Со. Очевидно, присоединение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ к аллену происходит через переходное состояние (структура I) с образованием структуры II



Возможность α -эlimинирования водорода в комплексах алленов с со-

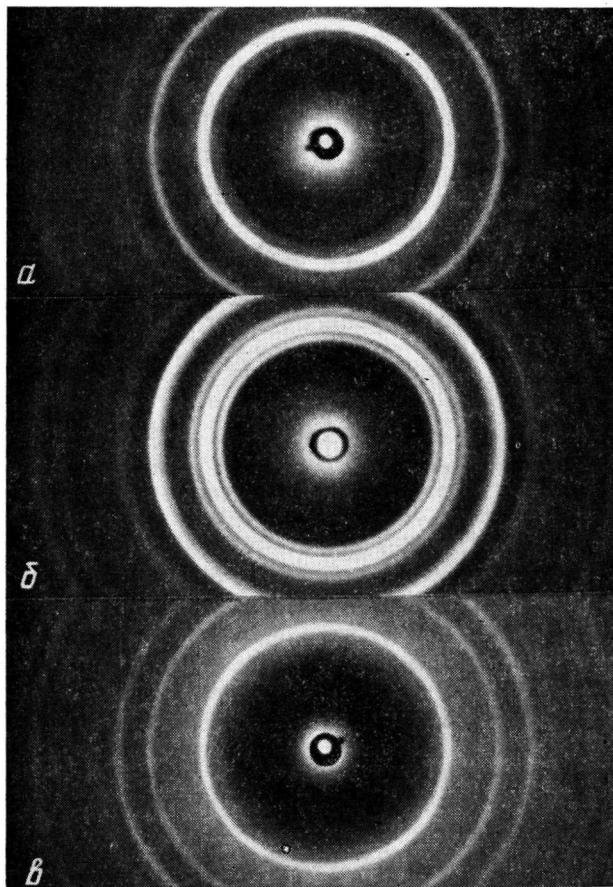


Рис. 6. Дифрактограммы образцов полиаллена различной ММ: *a* – $[\eta]=0,1$; *б* – $[\eta]=1$; *в* – полиаллен, кристаллизованный из 0,01–0,05%-ного растворов в *o*-ксиоле при 105°

единениями переходных металлов (Ni) показана ранее [6]. Кроме того, известна активность катализаторов на основе $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ в реакциях изомеризации 1-олефинов через стадию образования комплексных гидридов Co [10].

Нами исследованы основные кинетические закономерности полимеризации аллена на полученном катализаторе. Кинетические кривые полимеризации в хлорбензole при 30° при различных концентрациях катализатора и мономера приведены на рис. 2, *a* и 3, *a*. Порядок реакции по катализатору и мономеру равен единице (рис. 2, *б* и 3, *б*). В соответствии с полученными данными скорость полимеризации выражается уравнением

$$w = k[M]^{1,08 \pm 0,14}[C]^{0,98 \pm 0,07},$$

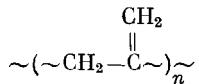
где $[C]$ – концентрация катализатора.

Энергия активации полимеризации аллена под влиянием Со-органического катализатора в хлорбензole в интервале температур 20–50° при концентрации мономера 1,4 моль/л и концентрации катализатора $8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет $27,8 \pm 2,1$ кДж/моль (рис. 4).

При полимеризации аллена под влиянием Со-органического катализатора характеристическая вязкость полиаллена растет (рис. 5), что соответ-

ствует увеличению ММ полимера. Эти данные свидетельствуют в пользу протекания полимеризации аллена по механизму «живых» цепей аналогично тому, как при полимеризации алленовых углеводородов на бис-п-аллилникельбромиде [6].

В ИК-спектре полиаллена наблюдаются все полосы, характеризующие винилиденовые группы в основной полимерной цепи: 905, 1250, 1430, 1630 и 3080 см^{-1}



В ИК-спектре олигомера аллена ($n=5-8$) полоса 1730 см^{-1} относится, по-видимому, к концевым группам

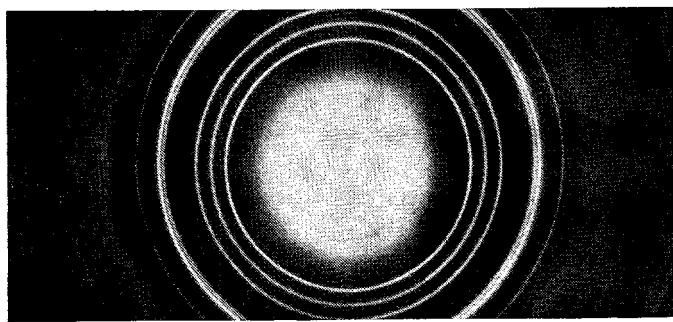


Рис. 7. Электронограммы полиаллена, кристаллизованного из 0,01–0,05 %-ного растворов в о-ксилоле при 105°

Образцы полиаллена, полученного в процессе полимеризации, представляют собой тонкодисперсные порошки белого цвета. Рентгенограммы образцов полиаллена свидетельствуют об их кристаллическом строении. На рис. 6 представлены рентгенограммы образцов полиаллена различной ММ. Образцы с меньшей ММ ($[\eta]=0,1$ дл/г рис. 6, а) характеризуются двумя интенсивными линиями при $2\theta=15,70$ и $21,85$ и рядом слабых линий при $2\theta=14,0; 17,36; 25,33; 27,91; 31,54; 33,85$ и $36,0^\circ$.

Близкие значения 2θ для полиаллена известны в литературе [11]. При увеличении ММ ($[\eta]=1$ дл/г) интенсивность указанных линий возрастает и четко виден триплет при $2\theta=14,05; 15,70$ и $17,45^\circ$ (рис. 6, б), что согласуется с данными работы [12], а линия при $2\theta=21,85^\circ$ распадается на дублет с $2\theta=21,10$ и $21,90^\circ$. Сравнение двух рентгенограмм показывает, что с ростом ММ степень межмолекулярного порядка в полимере растет, и размер кристаллитов увеличивается со 150 до 180 Å (для $2\theta=15,7^\circ$). На рентгенограммах аналогичных образцов, кристаллизованных при 105° наблюдается появление аморфного фона в области $2\theta=14,0$ и $17,36^\circ$, и слабые линии при $2\theta=14,0$ и $17,36^\circ$ исчезают (рис. 6, в), что свидетельствует о двух параллельно протекающих процессах: с одной стороны, более совершенная кристаллизация, что характеризуется появлением дополнительных отражений и увеличением интенсивности линий, с другой стороны, процессы, связанные со структурно-химическими превращениями, в результате чего исчезает часть отражений. При нагревании полиаллена на воздухе до 180° исходная кристаллическая структура разрушается, появляется гало. Это свидетельствует о полной аморфизации полиаллена в результате структурно-химических преобразований, что, очевидно, обусловлено винилиденовой структурой полиаллена.

Электронограмма полиаллена, кристаллизованного из 0,01–0,05%-ного растворов в *o*-ксилоле при 105° (рис. 7), свидетельствует о высокой кристалличности полимера. На рисунке отчетливо видны триплет (три внутренних колыца) при 20=14,05; 15,70; 17,45 дублет при 20=21,10 и 21,90°.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что полиаллен образует кристаллическую структуру плоскостного типа. На рис. 8 можно видеть отдельные моноплоскости, достигающие размеров в несколько микрометров, и их агрегаты, образованные, по-видимому, путем спирального роста и наложением плоскостей друг на друга. Вышеуказанные морфоло-



Рис. 8. Морфологические формы полиаллена, образующиеся при полимеризации ($\times 15\,000$)

гические формы наблюдаются только при хорошем контакте полимера с подложкой; в объеме они деформируются, коллапсируют и дают морфологические образования неправильной формы, что также хорошо видно на рисунке. Аналогичные структуры наблюдали при кристаллизации ПЭ и других полимеров [13].

Катализатором служил продукт взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с алленом. В реактор с магнитной мешалкой загружали раствор $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в бензole и при перемешивании прикашивали раствор аллена в бензоле при комнатной температуре. Мольное соотношение аллен: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 2-5$. В процессе реакции периодически отбирали пробы и на хроматографе определяли количество выделившегося CO. В качестве стандарта служил пропан. Анализ газа проводили на приборе ЛХМ-8М при использовании колонки длиной 3 м, заполненной 2,4% сквалана на алюмогеле при 30° и скорости газа-носителя (гелия) 60 мл/мин, детектором служил катарометр. Полимеризацию аллена проводили в стеклянном реакторе. Загрузку реагентов осуществляли в атмосфере чистого аргона. Аллен переконденсировали в вакууме. Характеристическую вязкость полиаллена определяли в *o*-ксилоле при 70°. Для исследования ИК-спектров на UR-20 фирмы Цейсс были использованы растворы исходного комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, продукт его взаимодействия с алленом и разложенное на воздухе Со-орга-

ническое соединение. Образцы для регистрации спектров готовили в боксе в инертной атмосфере.

Образцы для рентгеноструктурного анализа готовили переосаждением полимера из раствора в *o*-ксилоле.

Пленки полиаллена получали испарением 5–10%-ных растворов полимера в *o*-ксилоле при 105°. Приготовленные таким образом образцы снимали на рентгеновской установке типов УРС-60 и ДРОН-20 на излучении меди, фильтрованном никелем при ускоряющем напряжении 30 кВ. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле $L=0,9 \lambda/\beta \cos \theta$ [11], где β – расширение линии в градусах, λ – длина волны, θ – угол отражения.

Образцы для электронно-микроскопического исследования получали испарением капли 0,01–0,05%-ного растворов полиаллена в *o*-ксилоле при температурах до 105° и из суспензий в метаноле, наносимых на углеродную подложку. Затем образцы просматривали в электронном микроскопе типа ЭВМ-100 в режимах высокого контраста и электронографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Табер А. М., Калечиц И. В. В кн.: Аллен М.: Химия, 1975, с. 128.
2. Коган В. Б. В кн.: Азеотропная и экстрактивная ректификация. М.: Химия, 1971, с. 213.
3. Тменов Д. Н., Курочкина О. В. Нефтехимия, 1980, т. 20, № 3, с. 393.
4. Тменов Д. Н., Курочкина О. В. Нефтехимия, 1972, т. 12, № 4, с. 618.
5. Krentsel B. A., Mushina E. A., Khar'kova E. M., Shiskina M. V. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 12, p. 865.
6. Мушкина Е. А., Махина Т. К., Харькова Е. М., Бондаренко Г. Н., Кренцель Б. А., Васильева И. А., Слободин Я. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1944.
7. Tirpak M. R., Wotiz J. H., Hollingsworth C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 16, p. 4265.
8. Fisher E. O., Kuzel P., Fritz H. P. Z. Naturforsch. b, 1961, B. 16, № 2, S. 138.
9. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. В кн.: Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 79.
10. Tucci E. R. Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm., 1968, v. 7, № 1, p. 32.
11. Baker W. P. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 2, p. 655.
12. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. В кн.: Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 35.
13. Джэйл Ф. Х. В кн.: Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 150.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
4.V.1983

УДК 541.64:539.2:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛАСТОМЕРОВ, СПИТЫХ ПОД ДЕЙСТИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ, МЕТОДАМИ ДИФФУЗИИ И АНИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

Юровская И. С., Туторский И. А., Зуев Ю. С.,
Бассерман С. Н.

Известно, что использование высоких давлений и температур позволяет осуществить сшивание ненасыщенных каучуков, не содержащих вулканизующих агентов [1–3]. Вулканизаты высокого давления отличаются от обычных вулканизатов повышенной эластичностью при большем модуле и твердости, густота сеток вулканизатов высокого давления в 2–3 раза выше, чем у серных вулканизатов [3, 4]. Имеются данные о том, что для вулканизатов высокого давления характерны меньшие значения свободного объема, замедление релаксации напряжений, рост плотности [3]. Специфичным для большинства вулканизатов высокого давления по сравнению с обычными вулканизатами является наличие стабильных связей С–С и большая доля физических связей в общем числе поперечных связей [4]. С другой стороны, данные, полученные методами ИК-спектроско-