

УДК 66.095.26:678,76

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ НА ОЛИГОМЕРИЗАЦИЮ ИЗОПРЕНА, ИНИЦИИРОВАННУЮ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Т. С. Яцимирская, В. П. Бойко, В. К. Грищенко, Л. И. Лаевская, Т. С. Храмова

Олигомеры диенов с концевыми гидроксильными группами являются исходными веществами для получения полиуретановых материалов с хорошими диэлектрическими свойствами, высокой морозостойкостью и гидролитической стабильностью [1]. Наиболее экономичный способ получения таких олигомеров — олигомеризация диенов при 368—393 К с использованием в качестве инициатора перекиси водорода (ПВ) [2].

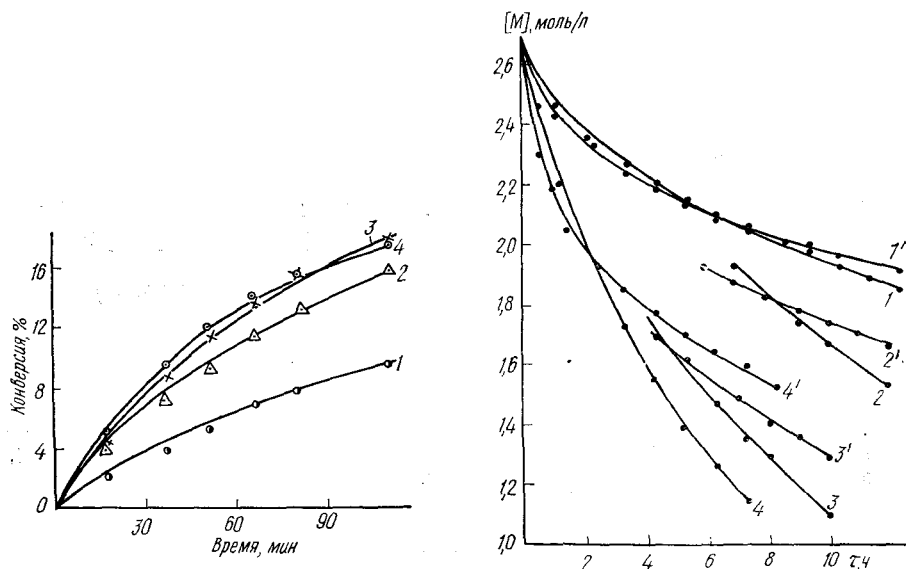


Рис. 1. Начальная кинетика олигомеризации изопрена в изопропиловом спирте при 363 К с различными добавками $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10^{-3} моль/л: 1—0; 2—0,84; 3—2,1; 4—7,1.

Рис. 2. Кинетические кривые олигомеризации изопрена при различной температуре, К: 1, 1'—353; 2, 2', 3, 3'—363; 4, 4'—373. Добавка $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10^{-3} моль/л: 1—4—0; 1', 4'—5,3; 2', 3'—7,1. Растворитель: 1, 1', 2, 2', 4, 4'—изопропиловый спирт; 3, 3'—этиловый.

Разработка оптимальной технологии этих продуктов предусматривает решение ряда задач, в том числе интенсификацию процесса олигомеризации добавками при умеренных (до 353 К) температурах. Снижение температуры замедляет реакции передачи цепи [3], что важно для регулирования функциональности олигодиенов, а также позволяет проводить процесс при более низком давлении.

Генерирование гидроксильных радикалов из ПВ, инициирующих олигомеризацию, можно интенсифицировать, применяя окислительно-восстановительные системы [4] обычно с использованием солей переходных металлов, в частности железа [5]. Известно также об интенсификации процесса получения олигомеров диенов в присутствии ПВ при использовании добавок солей никеля, серебра, платины, палладия [6].

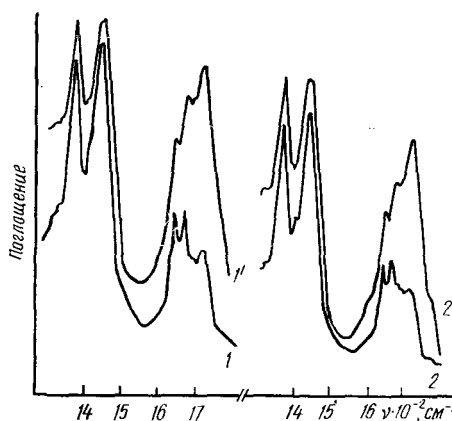
В настоящей работе изучено влияние на олигомеризацию изопрена хлористого никеля.

Кинетику олигомеризации изопрена изучали дилатометрическим методом. Методика исследования и выделение продукта описаны в работе [7]. В качестве растворителей использовали изопропиловый и этиловый спирты. Хлористый никель в виде гексагидрата брали в отношении $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономера. Концентрация изопрена со-

Микроструктура олигоизопренов, полученных с различными инициаторами

Инициатор	Содержание звеньев, %		
	1,2-	3,4-	1,4-
4,4'-Азо-бис(4-цианпентанол) (АБЦП)	30,6	7,0	62,4
АБЦП+NiCl ₂	30,0	8,5	61,5
ПВ [13]	7	8	85
ПВ	7,6	9,4	83,0
ПВ+NiCl ₂	20,6	3,2	76,2

Рис. 3. ИК-спектры олигоизопренов, полученных в различных растворах: 1, 2 — изопропиловый и этиловый спирт; 1', 2' — изопропиловый и этиловый спирт с добавкой $7,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NiCl₂·6H₂O.



ставляла 2,67, ПВ — 0,89 моль/л. ИК-спектры снимали на приборе UR-10, УФ-спектры — на «Спексord UV-VIS», спектры ПМР — на BS-467 при $J=60$ МГц.

Кинетические кривые олигомеризации изопрена приведены на рис. 1, 2. На начальной стадии олигомеризации (см. рис. 2) конверсия мономера растет с увеличением концентрации соли. Однако скорость полимеризации в опытах с добавками соли быстро падает и через 2,5—8 ч в зависимости от количества добавки и растворителя становится меньше, чем в контрольном опыте без добавки соли (см. рис. 1).

Уменьшение скорости полимеризации вызвано быстрым истощением инициатора. Во всех экспериментах с добавками хлористого никеля концентрация ПВ в конце опытов составляла 0,01—0,02 моль/л против 0,09—0,18 моль/л в контрольных. Известно [8], что в водных растворах Ni²⁺ не окисляется ПВ, то есть распад ПВ не обусловлен протеканием окислительно-восстановительной реакции. В отсутствие мономера, как показали контрольные опыты, добавка хлористого никеля практически не влияет на скорость разложения ПВ.

УФ-спектры, снятые для выяснения возможного комплексообразования между хлористым никелем и изопреном [9], показали, что при комнатной температуре полоса поглощения изопрена в этиловом спирте 223,7 нм не смещается при последовательном добавлении хлористого никеля и ПВ к раствору изопрена в спирте. Оказалось также, что в отсутствие мономера окисление изопропилового спирта в ацетон при добавлении хлористого никеля не ускоряется.

В ИК-спектрах олигоизопрена, полученного в растворах изопропилового и этилового спиртов с добавкой соли никеля, интенсивность полосы колебаний (C=O) 1720 см^{-1} возросла соответственно в 4,5 и 3 раза по сравнению с продуктами, полученными без добавки (рис. 3). Химическим анализом [10] было определено содержание карбоксильных групп в олигомерах. В образцах, полученных в присутствии NiCl₂, найдено до 0,5 % карбоксильных групп; их содержание в контрольных образцах на порядок ниже. Следовательно, в олигомерах, полученных в присутствии хлористого никеля, содержание карбоксильных и кар-

бонильных групп повышается за счет протекания реакций окисления олигомера. Эти реакции интенсифицируются благодаря ускоренному распаду ПВ, однако ее распад ускоряется только в полимеризационной системе в присутствии мономера (изопрена) — активного акцептора гидроксильных радикалов и кислорода, который образуется при каталитическом распаде ПВ [11].

Для оценки влияния соли никеля на рост цепи методом ЯМР ^1H была определена микроструктура олигомеров [12] (см. таблицу). Для сравнения в таблице приведена микроструктура олигомера, полученного с азонитрильным инициатором 4,4'-азо-бис(4-цианпентанолом). В последнем случае добавка соли никеля не влияет на микроструктуру, тогда как при иницировании полимеризации ПВ введение хлористого никеля увеличивает содержание 1,2-структуры.

Таким образом, добавки солей никеля целесообразно использовать для увеличения начальной скорости полимеризации или для направленного получения олигомеров, содержащих повышенное количество карбоксильных групп.

1. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. Олигодienes и полиуретаны на их основе.— В кн.: Успехи химии полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1975, с. 5—50.
2. А. с. 193715 (СССР). Способ получения олигомеров / Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, А. А. Берлин.— Оpubл. 13.03.67.
3. О реакциях передачи цепи на полимер в процессе радикальной полимеризации бутадиена-1,3, иницируемой перекисью водорода / О. С. Фалькова, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер и др.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 15, с. 16—21.
4. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции.— М.: Наука, 1982.—252 с.
5. Заявка 53-92886 (Япония). Способ получения жидких полимеров хлоропрена, содержащих концевые гидроксильные группы / С. Фудзин, К. Марукаси.— Оpubл. 15.08.78.
6. Пат. 3965140 (США). Process for the preparation of hydroxyl — terminated liquid polymers / Y. Someya, N. Tateno, K. Kageyama.— Оpubл. 22.06.76.
7. Грищенко В. К., Спирин Ю. Л. Олигомеризация изопрена в органических растворителях, иницируемая перекисью водорода и гидроперекисью кумола.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1969, 11, № 5, с. 980—988.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии.— М.: Химия, 1970.—Т. 1. 471 с.
9. Губин С. П., Голоушин А. В. Диены и их π -комплексы.— Новосибирск: Наука, 1983.—202 с.
10. Горопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л.: Химия, 1972.—416 с.
11. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—578 с.
12. Sato H., Tanaka Y. ^1H -NMR study of polyisoprenes.— J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1979, 17, N 11, p. 3551—3558.
13. Daury J. D. Synthese et etude d'un polyisoprene hydroxytelechelique liquide.— Rev. den. caoutch. et plast., 1977, 54, N 571, p. 85—87.

Ин-т химии высокомолекуляр. соединений АН УССР, Киев Поступила 03.07.84

УДК 678.01:541.1

ОДНОРОДНЫЕ И НЕОДНОРОДНЫЕ ПО СОСТАВУ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД—ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Н. П. Супрун, О. В. Романкевич, В. Е. Вишневский, В. В. Анохин

Полимерные смеси все шире используются в различных отраслях народного хозяйства. В производстве и при эксплуатации изделий из расплавов смесей полимеров возникает проблема устойчивости их во времени. Смесей из термодинамически совместимых полимеров обычно рассматриваются неограниченно устойчивыми во времени; однако с позиций термокинетического подхода [1] такие системы в зависимости от