

МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИИЗОПРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ, СОДЕРЖАЩИХ бис-π-КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИД

И. Н. Маркевич, А. Е. Тигер, Е. И. Тинякова,
Н. Н. Стефановская, Б. А. Долгопоск

Известно, что системы, состоящие из алкилалюминийхлоридов и солей никеля или кобальта, обеспечивают получение полибутадиена с содержанием 95—98% 1,4 *цис*-звеньев. При полимеризации изопрена указанные системы приводят к образованию значительного количества 1,4 *транс*-звеньев, и полимерная цепь не содержит 1,2-звеньев [1].

Исходя из того, что в системах Циглера — Натта, по-видимому, реализуются π-аллильные активные центры, представлялось необходимым изучить структуру полиизопрена, получаемого под влиянием соответствующих π-аллильных комплексов. Для этой цели были использованы комплексы бис-π-кротилникельхлорида с различными соединениями, обеспечивающие эффективную *цис*-полимеризацию бутадиена [2—4].

Экспериментальная часть

π-Кротилникельхлорид синтезировали из тетракарбонила никеля и хлористого кротила [5]. Изопрен предварительно выдерживали над несколькими порциями Al_2O_3 , затем перегоняли над Na и хранили над Al_2O_3 . Обезвоженные соли металлов дополнительно прогревали в вакууме при 115—130° в течение 3 час.

Загрузку компонентов проводили в условиях, исключающих попадание влаги и кислорода в систему. В «оттренированную» ампулу в токе аргона вводили навеску соли металла (или другой акцептор), раствор кротилникельхлорида в бензоле, бензол и изопрен, затем ампулу отпаивали и термостатировали.

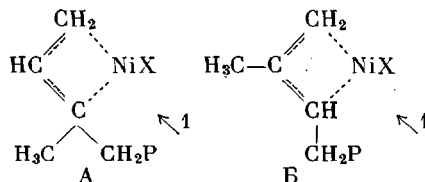
Структуру полиизопрена определяли из данных ИК-спектров в пленках по следующим полосам поглощения: 888 cm^{-1} (3,4-присоединение), 910 cm^{-1} (1,2-присоединение), 1150 cm^{-1} (1,4-*транс*), 1130 cm^{-1} (1,4-*цис*), 815 cm^{-1} (сумма 1,4-*транс*- и *цис*) [6].

Экспериментальные данные приведены в таблице.

В отличие от полибутадиена образующийся полимер содержит значительное количество 1,4 *транс*-звеньев (26—66%) и 3,4-звеньев (10—20%). Полимер практически не содержит 1,2-звеньев. Процесс полимеризации протекает с значительно меньшей скоростью, чем в случае бутадиена.

Полученные данные о микроструктуре полимерной цепи позволяют высказать некоторые соображения о строении активного центра.

π-Аллильный комплекс при полимеризации изопрена может иметь структуру А или Б:



Если принять, как это было сделано в одной из наших работ [7], что образование 1,2- и 3,4-звеньев происходит путем внедрения мономера по связи С—Ni (направление 1), то эта реакция в случае комплекса А должна вести к 1,2-полиизопрену, а в случае Б — к 3,4-полиизопрену.

5. E. O. Fischer, G. G. Burger, J. Naturforsch., 77, 16b, 1961.
6. К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 86.
7. Б. А. Долгоплоск, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 164, 1300, 1965.
8. Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 173, 1087, 1967.

УДК 541.64:678. (744 + 55) - 13

РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА ИМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

В. С. Иванов, М. М. Погорелова, В. К. Смирнова

Настоящая работа показывает возможность получения привитых сополимеров имидов малеиновой кислоты (мальимидов) и эпоксидных смол. Такие имидополиэпоксиды, сохраняя адгезионную способность эпоксидной смолы, приобретают повышенную термостабильность. Прививку проводили радиационно-химическим методом, который в такого рода задачах становится все более распространенным. В частности, в [1, 2] было показано, что путем прививки имидов малеиновой кислоты на полиорганосилоксаны получены привитые сополимеры типа РИПС (радиационные имидополиорганосилоксаны), сочетающие в себе ценные свойства, соответствующих гомополимеров.

В работе были синтезированы новые привитые сополимеры типа РИЭС — радиационные имидоэпоксидные смолы [3]. Повышение термостойкости эпоксидных смол обеспечивается свойствами гомополимеров мальимидов [4—6].

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В качестве исходных полимеров использовали эпоксидные смолы: диановую типа ЭД-6 (мол. вес 430—600), содержащую 14—18% эпоксидных групп [7] и этриольную типа ЭЭТ, содержащую 24—26% эпоксидных групп [8].

В качестве прививаемых имидов были взяты N-фенилмальимид (N-ФМИ) производства Харьковского завода химреактивов (ТУ ХЗ-147-64) и N-м-хлорфенилмальимид (N-м-ХФМИ), синтезированный по описанной методике [9, 10].

Методика. Прививку проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона под действием быстрых электронов (1,5 Мэв) на электростатическом генераторе Ван де Граафа ЭГ-5-Э в расплаве мономера. Условия облучения: мощность дозы $2,2 \cdot 10^4$ рад/сек, поглощенная доза 20 Мрад, температура 100°. Ампулы помещали на расстоянии 100 мм от «выходного окна» развертывающего устройства ускорителя в жидкостном термостате с электрообогревом; для равномерности облучения осуществляли вращение ампул вокруг продольной оси со скоростью 20—80 об/мин [3, 10].

Для отделения от гомополимера имида продукты облучения обрабатывали горячим диоксаном, в котором они полностью растворялись в случае смолы ЭЭТ (образование гомополимера не имело места) и частично — в случае ЭД-6. Из экстракта этанолом осаждали привитый сополимер РИЭС.

Кроме твердых продуктов РИЭС из экстракта после отгонки растворителя выделяли вязкотекучие продукты, представляющие собой другую фракцию привитого сополимера в смеси с мономерным имидом и непрореагировавшей эпоксидной смолой.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенной работы были получены объемно-привитые сополимеры — имидополиэпоксиды. Условия получения привитых сополимеров типа РИЭС и выходы продуктов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, наименьший выход твердых продуктов имеет место в присутствии метанола, что может быть следствием ингибирования процесса. Основное внимание в работе было уделено твердым продуктам сополимеров РИЭС.