

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1982

УДК 541.64:546.215:547.315.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА
ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ПЕРЕКИСЬЮ
ВОДОРОДА**

***Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Шляхтер Р. А.,
Яцимирская Т. С., Бойко В. Н., Грищенко В. К.***

Проведено исследование олигомеризации изопрена при инициировании процесса перекисью водорода в растворах метилового, этилового, пропиолового и меченного по углероду изопропиолового спиртов. Методом радиоактивной метки найдено, что функциональность олигомеров по фрагментам изопропилового спирта составляет около 0,5 независимо от молекулярной массы олигомеров и степени конверсии мономера. Наличие фрагментов изопропилового спирта с концевыми третичными OH-группами в молекулах олигомеров является причиной пониженной (ниже 2) «эффективной» функциональности олигоизопренов, полученных в растворе изопропилового спирта. В растворах первичных спиртов получены олигомеры, содержащие до 90% бифункциональных по гидроксильным группам молекул.

Радикальная полимеризация диеновых мономеров при инициировании процесса перекисью водорода (ПВ) является простым, доступным и перспективным способом получения гидроксилсодержащих олигомеров — исходных продуктов для синтеза морозостойких, гидролитически стабильных полиуретанов [1]. Процесс обычно проводят [2, 3] в среде изопропиолового спирта (ИПС).

В настоящей работе представлены результаты исследования указанного процесса в растворах некоторых спиртов, в том числе меченного по углероду ИПС, с использованием методов распределения по типам функциональности (РТФ) и радиоактивной метки.

Олигомеризацию изопрена проводили в стеклянных дилатометрах при концентрации мономера 2,72 кмоль/м³ и мольном отношении мономер:инициатор 3:1. Концентрация исходной водной ПВ 30 вес.%, температура 90°. Методика подготовки исходных веществ и кинетических измерений подробно изложена в работе [4]. В процессе олигомеризации диенов по данному способу образующийся олигомер частично разделяется на две фракции: более высокомолекулярные продукты выпадают в осадок, а низкомолекулярные остаются в растворе в спиртово-водно-перекисной фазе. В связи с этим выделение олигоизопрена (ОИз) проводили двумя способами. По первому — содержимое дилатометров выливали в 5-кратный объем воды. Верхний слой выделившегося олигомера собирали и сушили в вакууме 0,133 Па и 56° до постоянного веса. По второму способу два слоя, образовавшиеся при олигомеризации, предварительно разделяли. Из верхнего слоя отгоняли в вакууме спирт, воду и оставшуюся ПВ. Затем обе части олигомера сушили по первому способу. Приготовленные по второму способу образцы обозначали буквами в и н — высокомолекулярная и низкомолекулярная фракции соответственно. Параметры инициирования олигомеризации находили по методике работы [5].

Определение среднечисленных молекулярных масс \bar{M}_n олигомеров и их фракций проводили методами эбуллиоскопии или измерением тепловых эффектов конденсации (растворитель — толуол). Содержание гидроксильных групп определяли методом ацетилирования [6], позволяющим находить только первичные и вторичные OH-группы. Среднечисленную функциональность по данным ацетилирования определяли как отношение $f_n^{\text{ап}} = \bar{M}_n / M_{\text{экв}}^{\text{ап}}$, где эквивалентная масса $M_{\text{экв}}^{\text{ап}} = 17 \cdot 100 / \text{вес. \% OH-групп}$. Удельную радиоактивность α определяли на сцинтилляционном счетчике LS-250 «Бекман»; для меченого ¹⁴C ИПС она составляла $5,83 \cdot 10^7$ имп/с·кг. Эквивалентную массу олигоизопрена по радиоактивной метке рассчитывали по формуле

$$\bar{M}_{\text{экв}} = \frac{\alpha_{\text{ИПС}} M_{\text{ИПС}}}{\alpha_{\text{ОИз}}} = \frac{3,5 \cdot 10^9}{\alpha_{\text{ОИз}}},$$

где $M_{ИПС}=60,09$. Средняя функциональность по фрагментам изопропанола $\bar{f}_n^*=M_n/M_{акв}^*$. Общая функциональность представляет собой сумму функциональностей по OH-группам, определенных ацетилированием и по фрагментам ИПС

$$\bar{f}_n = \bar{f}_n^{ac} + \bar{f}_n^*$$

ММР олигомеров определяли методом гель-хроматографии на приборе «Waters-200»; калибровку проводили фракциями олигоизопрена [7]. Препартивное фракционирование по молекулярным массам осуществляли в соответствии с работой [8]. РТФ исследовали как в работах [2, 3].

Кинетические кривые олигомеризации изопрена в растворах спиртов приведены на рис. 1, а параметры инициирования, найденные из этих кривых,— в табл. 1. Использованные спирты примерно одинаково влияют

Таблица 1

Кинетические параметры инициирования олигомеризации изопрена в растворах спиртов
(Начальная концентрация мономера $[M]_0=2,72$ кмоль/м³, инициатора $[I]_0=0,90$ кмоль/м³, 90°)

Спирт	Константа скорости распада инициатора $\lambda \cdot 10^5$, с ⁻¹	Эффективность инициирования f
Метиловый *	1,56	0,29
Этиловый	3,36	0,29
Пропиленовый	1,46	0,27
Изопропиленовый	0,98	0,26

* Процесс идет в двухфазной системе.

на процесс олигомеризации, за исключением этилового, в котором процесс идет заметно интенсивнее.

Молекулярные характеристики олигоизопренов, синтезированных в среде ИПС, приведены в табл. 2. В растворе остаются олигомеры, состоя-

Таблица 2

Молекулярные характеристики олигоизопренов, синтезированных в растворе меченого ИПС

Образец	Конверсия, %	Содержание высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций, вес. %	Содержание OH-групп, %	\bar{M}_n	Данные ГПХ		Активность метки $a \cdot 10^5$, имп/с·кг	Среднечисленная функциональность		
					\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n		\bar{f}_n^{ac}	\bar{f}_n^*	\bar{f}_n
1в	40	81	1,21	2410	3670	2,1	7,40	1,71	0,51	2,22
1н	19	2,9	750	2230	650	3,1	23,2	1,29	0,50	1,79
2в	76	1,35					8,10	1,77	0,52	2,29
2н	80	24	3,8	4390			28,5	1,44	0,53	1,97

Примечание. \bar{f}_n^{ac} , \bar{f}_n^* , \bar{f}_n — по данным ацетилирования, по метке, общая соответственно.

щие из ~10 мономерных звеньев; более высокомолекулярные продукты выделяются в отдельную фазу. Низкомолекулярная фракция составляет около $1/4$ – $1/5$ части всего продукта и имеет более низкую функциональность \bar{f}_n^{ac} . Самым существенным фактом табл. 2 является постоянство величины функциональности по метке \bar{f}_n^* , не зависящей ни от молекулярной массы, ни от конверсии мономера (рис. 2, а), в то время как функциональность, рассчитанная по результатам ацетилирования, возрастает с ростом ММ (рис. 2, б). Суммарная функциональность по OH-группам разной природы (первичным, третичным) ¹ составляет 2,2–2,3 для высокомолекулярной и 1,8–2,0 для низкомолекулярной части олигоизопрена. Обе величины имеют тенденцию к увеличению при возрастании конверсии от

¹ В олигодиенах, полученных с использованием ПВ в растворе ИПС, вторичные OH-группы отсутствуют [9–11].

40 до 80 %. Средневесовые \bar{M}_w олигомеров, рассчитанные суммированием результатов гель-хроматографического анализа фракций 1в и 1н (2в и 2н), составляют 3700–4400, отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,1\text{--}3,1$ и увеличивается при росте конверсии.

Функциональность по радиоактивной метке показывает содержание фрагментов ИПС в олигомере. Ранее [3, 4] при изучении олигомеризации диеновых мономеров в среде спиртов при инициировании ПВ было вы-

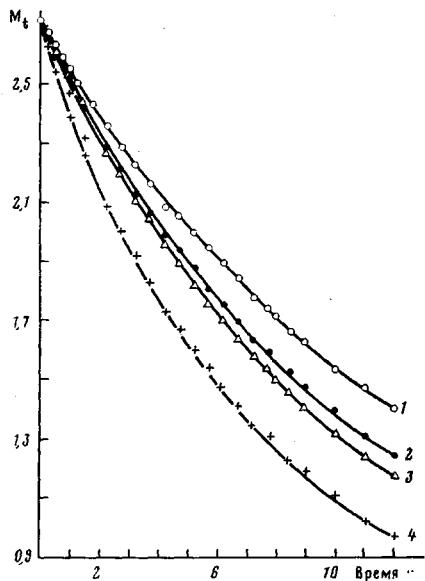


Рис. 1

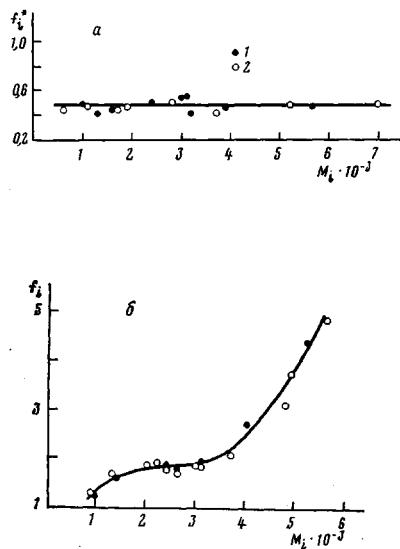
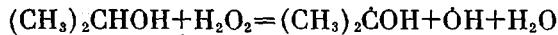


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые олигомеризации изопрена в растворах спиртов. Начальная концентрация изопрена $[M]_0=2,72$ кмоль/м³, перекиси водорода $[I]_0=0,90$ кмоль/м³, 90°. Спирты: 1 – изопропиловый, 2 – пропиловый, 3 – метиловый, 4 – этиловый

Рис. 2. Зависимость функциональности по метке (а) и по первичным ОН-группам (б) от ММ олигоизопренов (образцы 1 и 2), полученных в растворе меченого изопропилового спирта

сказано предположение, что наряду с реакциями передачи цепи первичными радикалами на полимер имеет место реакция первичных радикалов с растворителем. Эта реакция, по данным работ [3, 4], представляет отрыв гидроксильным радикалом наиболее подвижного атома водорода (α -водорода для молекулы ИПС $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{H}$). Образовавшийся радикал инициирует новую полимерную цепь, содержащую в случае использования ИПС третичную ОН-группу которая не определяется ацетилированием. Молекулы, содержащие эту группу, рассматриваются как имеющие функциональность на единицу меньше истинной. Постоянство величины $f_n^*=0,5$ во всем диапазоне ММ указывает на стационарность реакции генерирования радикалов из ИПС – приблизительно каждая вторая молекула олигоизопрена независимо от степени конверсии инициируется радикалом $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$. Этот факт позволяет предположить, что иницирование олигомеризации осуществляется радикалами, образующимися по итоговой реакции



в которой участвует нераспавшаяся молекула ПВ.

Известно [12], что гомолитический распад ПВ на радикалы OH[·] при температуре олигомеризации (90°) исключается вследствие большой величины энергии связи O–O в ПВ ($0,22 \cdot 10^6$ кДж/кмоль в газовой фазе). Поэтому рядом авторов предложены гипотезы, объясняющие уменьшение энергии активации образования радикалов из ПВ в спиртах участием спирта в комплексообразовании с ПВ [13] или химической реакцией

спирта с ПВ [14]. В первом случае постулируется образование двух гидроксильных радикалов за счет взаимодействия молекулы ПВ с гетероатомами растворителя по водородным связям, во втором — продуктами реакции спирта с ПВ являются радикалы RO^{\cdot} и вода. В свете изложенного выше предпочтительнее предположение об образовании пары радикалов ROH и OH .

Увеличение функциональности \bar{f}_n^{ap} с ростом молекулярной массы ОИз свидетельствует о статистическом характере передачи цепи на полимер

Таблица 3

Распределение по типам функциональности олигоизопренов, синтезированных в растворе меченого изопропилового спирта (обобщенные данные по обеим фракциям)

Образец	\bar{M}_n	РТФ, мол. % по первичным OH-группам			\bar{f}_n^{ap} (по РТФ)	РТФ, мол. % по первичным и третичным OH-группам			\bar{f}_n (по РТФ)	$\sum f_i m_i$ (этилизированное + метка)
		a	b	c		a	b	c		
1	1700	41	59	—	1,59	8	87	5	1,97	2,03
2	1400	45	55	—	1,55	5	81	14	2,09	2,12

Примечание. Здесь и в табл. 4 a, b, c, d — монофункциональность, бифункциональность, трифункциональность, тетрафункциональность соответственно.

первичными радикалами. Известно [15], что радикалы OH весьма активны в реакциях передачи цепи на полимер; вероятность образования ответвлений, растущих по радикальному центру по месту отрыва α -водорода у двойной связи олигомерной цепи гидроксильным радикалом, возрастает пропорционально длине макромолекулы (рис. 2, б). Отметим, что полученная на рис. 2, б зависимость аналогична таковой, полученной в работе [16] для полибутадиенов.

РТФ образцов, синтезированных в растворе ИПС (табл. 3), показывает, что количество монофункциональных молекул (по первичным

Таблица 4

Молекулярные характеристики олигоизопренов, синтезированных в растворах первичных спиртов

Спирт	Концернсия, %	Содержание ОН-групп, %	\bar{M}_n	\bar{f}_n	Данные ГПХ		РТФ, мол. %				\bar{f}_n (по РТФ)
					\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	a	b	c	d	
Метиловый	57	2,28	1580	2,12	3670	2,3	5	82	12	1	2,09
Этиловый	64	2,30	1650	2,23	3080	1,9	3	83	12	2	2,13
Пропиловый	54	1,68	1960	1,94	3440	1,8	7	87	6	—	1,99

ОН-группам) составляет 40–45 мол. %. Определение концентрации изопропанольных фрагментов ^{14}C во фракциях, выделенных при фракционировании олигомеров по функциональности, позволяет рассчитать истинное РТФ, учитывающее все гидроксильные группы. При этом оказалось, что доля бифункциональных молекул в олигоизопрене достигает 81–87% (табл. 3). Следует отметить, что при фракционировании олигомеров методом жидкостной адсорбционной хроматографии вследствие малой активности в процессах адсорбции третичных OH-групп появляется возможность разделения молекул типов $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ и $\text{HO}-\text{R}-\text{трет-OH}$. Таким образом, в олигоизопрене данного типа следует различать «эффективное» РТФ, реализуемое в процессах их переработки в полиуретановые материалы, и истинное РТФ, создаваемое в процессе олигомеризации и учитывающее OH-группы всех видов. Суммарная функциональность \bar{f}_n , рассчитанная по истинному РТФ (первичный гидроксил+«метка»), хорошо согласуется с величиной $\sum f_i m_i$, вычисленной на основании функциональ-

ностей f_i и массовых долей m_i олигомера в высокомолекулярной и низкомолекулярной фракциях. Количество монофункциональных молекул (5–8 мол.%) лишь незначительно превышает их долю в олигомерах, полученных с азонитрильными инициаторами [17], и отражает вклад реакции передачи цепи макрорадикалами. Содержание полифункциональных молекул (5–14%) увеличивается с ростом конверсии мономера и соответствует вкладу передачи цепи на полимер преимущественно первичными радикалами.

РТФ олигомеров, полученных в среде первичных спиртов (табл. 4), аналогично истинному РТФ олигомеров, синтезированных в ИПС. Участие

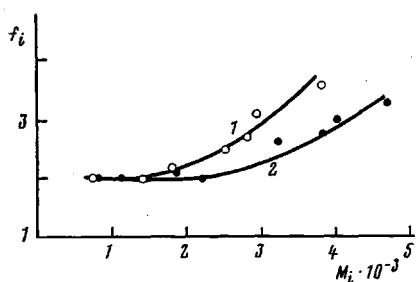


Рис. 3. Зависимость функциональности по ОН-группам от ММ олигопренона, полученных в растворе метилового (1) и этилового спиртов (2)

различие во взаимодействии инициатора и растворителя на кинетические параметры олигомеризации.

Таким образом, в сравнительно мягких условиях радикальной олигомеризации с использованием ПВ в качестве инициатора (температура 90°, конверсия 50–60%) применение первичных спиртов позволяет получать гидроксилсодержащие олигодиены с достаточно высокой (до 87 мол.%) степенью бифункциональности. Применение в качестве растворителя ИПС резко понижает долю целевых бифункциональных молекул (при мягких условиях синтеза), и эффективная функциональность падает значительно ниже двух.

Авторы выражают благодарность В. Н. Соколову за предоставление ^{14}C ИПС и радиометрической аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. В кн.: Успехи химии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1972, с. 5.
2. Фалькова О. С., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Аванесова Х. М., Королькова М. Д., Спирин Ю. Л. Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 15, с. 16.
3. Фалькова О. С., Шляхтер Р. А., Валуев В. И., Аванесова Х. М., Королькова М. Д., Спирин Ю. Л. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2230.
4. Грищенко В. К., Спирин Ю. Л. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 980.
5. Кочетов Д. П., Гриценко Ф. Р., Грищенко В. К. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 467.
6. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 125.
7. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Шляхтер Р. А. Каучук и резина, 1975, № 9, с. 50.
8. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Белов И. Б. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 10, с. 711.
9. Ramey K. C., Hayes M. W., Altenau A. G. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 795.
10. Бреслер Л. С., Баранцевич Е. Н., Береснева Н. К., Пронин Б. Н., Хачатурова А. С., Абраменко Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 723.
11. Fages G., Pham Q. T. Makromolek. Chem., 1978, B, 179, № 4, S. 1011.
12. Шамб У., Сетгерфильд Ч., Ветворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 159.
13. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. Теорет. и экспер. химии, 1972, т. 8, № 4, с. 532.
14. Денисов Е. Т., Харитонов В. В. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 5, с. 781.

15. Долгоплоск Б. А., Ерусалимский Б. Л., Куренъгина Т. Н., Тинякова Е. И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1960, № 2, с. 311.
16. Bacsek S. R., Anderson J. N., Adams H. E. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 8, p. 2269.
17. Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Тризна И. Н., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 172.
18. Simic M., Neta P., Hayon E. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 11, p. 3794.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1.XII.1980

STUDY OF OLIGOMERIZATION OF ISOPRENE UNDER THE ACTION OF HYDROGEN PEROXIDE AS INITIATOR

*Valuev V. I., Dmitrieva T. S., Shlyakhter R. A.,
Yatsimirskaya T. S., Botik V. P., Grishchenko V. K.*

Summary

The oligomerization of isoprene initiated by hydrogen peroxide has been studied in solutions of methyl, ethyl, propyl and carbon labeled radioactive isopropyl alcohols. It was found by radioactive labeling that the functionality of oligomers according fragments of isopropyl alcohol is about 0.5 independently on molecular mass of oligomers and degree of monomer conversion. The presence of fragments of isopropyl alcohol with the end tertiary hydroxyl groups in oligomer molecules resulted in a decrease (below 2) of the «effective» functionality of oligoisoprenes prepared in isopropyl alcohol solution. In solutions of primary alcohols the oligomers containing up to 90% bi-functional hydroxyl end groups molecules were synthesized.