УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКАХ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Шаболдин В. И.

Промышленное производство низкомолекулярных каучуков неизбежно связано с загрязнением их минеральными примесями, что является следствием коррозии аппаратуры, где проводится синтез, недостаточной очисткой исходных веществ и т. д. Это сказывается на характеристиках получаемого полимера, его физико-химических свойствах. Под действием температуры и при наличии влаги взаимодействие Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} и др. с различными реакционноспособными функциональными группами каучука может усиливаться, что приводит к образованию сложных по строению металлорганических комплексов. Это в свою очередь оказывает влияние на структурирование полимера и процессы его течения [1].

Цель работы — исследование влияния катионов переходных металлов [2] на структурообразование в низкомолекулярных каучуках, содержащих функциональные группы, и выяснение механизма действия растворов вводимых солей.

Объектами исследования являлись фракции получаемых в промышленности низкомолекулярных каучуков с близкими ММ (около $2 \cdot 10^3$).

При фракционировании использовали метод дробного осаждения [3] из 1%-ных спиртотолуольных растворов. При этом получали 12–15 фракций для каждого каучука, в которых содержание функциональных групп оставалось постоянным. Исследуемые полимеры, синтезированные по известным методикам [4], в своей основе имели полибутадиен, содержащий различные функциональные группы. Использовали три полимера: дивинилнитрильный каучук с $M_w=2{,}05 \cdot 10^3$, содержащий ~10 вес.% функциональных групп в основной цепи и вязкостью 17,1 Па·с (при 25°); гидроксилсодержащий каучук $M_w=2 \cdot 10^3$ с 1,6 вес.% концевых гидроксильных групп с вязкостью 14,8 Па·с и хлорсодержащий каучук с $M_w=2{,}1 \cdot 10^3$, содержащий 2,1 вес.% концевых функциональных групп, и вязкостью 15,0 Па·с (при 25°).

Соли переходных металлов добавляли в каучуки в виде концентрированных водных растворов. Количество воды в каждом случае было строго одним и тем же, чтобы исключить различия в условиях проведения опыта, вызванные разной растворимостью данных электролитов.

Перемешивание каучуков с добавками осуществлялось в лабораторном смесителе при 70° в течение 7 ч. Как показали опыты, этого времени достаточно для того, чтобы полностью прошло взаимодействие и сформировалась структура в каучуке. Исследование реологических свойств осуществляли на ротационном вискозиметре Реотест-2 с коаксиальными цилиндрами при действии постоянной по величине скорости сдвига (метод $\dot{\varepsilon}=\text{const}$).

Как показали исследования, наблюдается независимость значений эффективной вязкости от напряжения сдвига, поэтому нахождение наибольшей ньютоновской вязкости η_0 чаще всего не представляло трудностей.

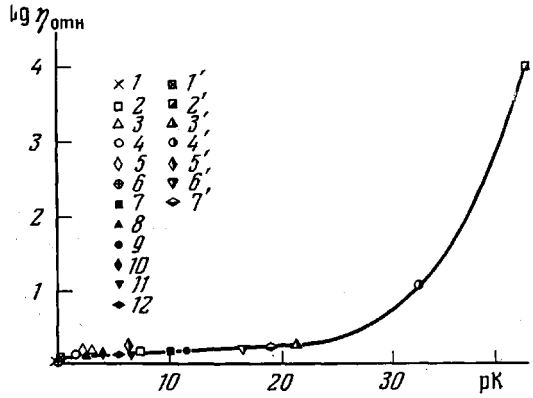
На рисунке приведены результаты, полученные при изучении реологических свойств образцов с добавками концентрированных растворов солей переходных металлов и образцов с добавками того же количества воды, но без солей. Содержание соли в каучуках во всех случаях составляло 2 мол.%.

Сопоставление полученных значений вязкости с параметрами, характеризующими устойчивость соединений,— показателями константы нестойкости комплексного иона pK свидетельствует о корреляции между величиной $\eta_{отн}$ и способностью ионов металлов к созданию в каучуках структуры, оценивающейся наибольшим значением вязкости.

Анализ водных вытяжек образцов каучуков, обработанных солями $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CdSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, после экстракции кипящей водой в течение 12 ч показал, что количество извлеченных катионов в большинстве случаев уменьшается в ряду $CdSO_4$, $\rightarrow ZnCl_2$, $\rightarrow FeCl_3$, $\rightarrow Hg(NO_3)_2$. По-видимому, это также связано с образованием в каучуках металл-полимерных соединений.

Для подтверждения предполагаемого механизма структурирования каучуков с различными функциональными группами были сняты ИК-спектры образцов с добавками электролитов и без них. Исследовали области валентных колебаний групп $>C{=}C<$, —CN, —OH, —C—Cl.

Введение в каучуки солей, катионы которых не могут образовывать с данными функциональными группами прочные комплексные соединения [5] ($FeSO_4$, $MgCl_2$, $CuSO_4$, $CdSO_4$), не вызывает изменений вязкости полимеров и в положении указанных полос поглощения, что свидетельствует об отсутствии каких-либо взаимодействий. При введении солей $FeCl_3$ и $Hg(NO_3)_2$ у всех каучуков появляются дополнительные полосы поглощения и уменьшается оптическая плотность, характерная для групп —CN, —OH, —C—Cl. Интенсивность данных полос поглощения понижается с увеличением концентрации $FeCl_3$ в каучуке (таблица).



Зависимость относительной вязкости хлорсодержащего (*1–5*), гидроксилсодержащего (*6–12*) и нитрильного (*1′–7′*) каучуков с различными функциональными группами от pK нестойкости комплексных ионов, характерных для катионов вводимых солей, при 25°: H_2O (*1, 1′, 6*); Hg^{2+} (*2, 2′, 7*); Ag^{+} (*3, 3′, 8*); Fe^{3+} (*4, 4′, 9*); Cd^{2+} (*5, 5′, 10*); Zn^{2+} (*6′, 11*); Co^{2+} (*7′, 12*)

Полученные данные свидетельствуют о возникновении координационных связей между катионом металла и соответствующей функциональной группой [6, 7]. Оценивая в общем влияние добавок электролитов на структуру и свойства низкомолекулярных каучуков, содержащих функциональные группы, способные выступать в роли аддендов, следует учитывать не только устойчивость, прочность и число образующихся в системе связей, но и количество активных к взаимодействию ионов металла. Чем больше табличная величина pK нестойкости комплексного иона, характерная для катиона вводимой соли, ее растворимость и диссоциация, тем выше эффективность структурирования каучука. Это позволяет заранее предугадывать действие различных минеральных добавок на структуру данных полимеров.

Зависимость оптических плотностей полос поглощения от концентрации соли в каучуке

Концентрация $FeCl_3$, вес. %	Каучук с нитрильными группами в цепи		Каучук с концевыми OH-группами		Каучук с концевыми Cl-группами	
	—CN	2273 см⁻¹	—OH	3375 см⁻¹	—Cl	3375 см⁻¹
0	1,4	0	0,04	0,26	0,19	0
1	1,2	0,1	0,02	0,49	0,17	0,08
2	1,1	0,12	0	0,66	0,12	0,15
3	0,95	0,13	–	–	0,09	0,29
4	0,8	0,15	–	–	–	–

ЛИТЕРАТУРА

1. *Крашенинников А. И., Морозов В. А., Шаболдин В. П., Галишникова Л. Я.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 274.
2. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, ч. 3, с. 48.

3. Методы исследования полимеров. Пер. с англ. под ред. Праведникова А. Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 52.
4. *Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. Я., Аверко-Антонович Ю. О.* Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975, с. 437.
5. Краткий справочник по химии. 4-е изд. испр. и доп. Киев: Наукова думка, 1974, с. 45.
6. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 250.
7. *Харитонов Ю. Я., Икрамов Х. У.* Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 6, с. 1412.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила в редакцию
29.IV.1982

УДК 541(64+127) : 542.954

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА

Микитаев А. К., Куашева В. Б., Таова А. Ж., Оранова Т. И., Коршак В. В.

Основным способом синтеза полиимидов является термическая твердофазная [1] циклодегидратация полиамидокислот (ПАК). Как известно, имидизацию проводят при 403—623 К путем ступенчатого подъема температуры. В условиях промышленного получения полиимидов такой процесс является долговременным и энергоемким. Поэтому поиск путей, понижающих время и температурный интервал циклизации, является актуальной проблемой.

Известно [2], что третичные амины ускоряют имидизацию полиамидокислот. В настоящей работе исследовано влияние имидазола (катализатора) на циклизацию полиамидокислоты, полученной низкотемпературной поликонденсацией 4,4′-диаминодифенилового эфира и пиромеллитового диангидрида.

Кинетические параметры процесса твердофазной термической циклизации полиамидокислот

Полимер	Температура начала циклизации, К	$k_ц \cdot 10^5$ ($с^{-1}$) при			$E_а$, кДж/моль
		413 К	433 К	453 К	
ПАК	403	3,57	26,8	83,7	88,03
ПАК + катализатор	383	25,7	48,0	52,7	46,34

4,4′-Диаминодифениловый эфир и пиромеллитовый диангидрид очищали сублимацией в вакууме при 473 и 493 К соответственно. Температуры плавления реагентов соответствовали литературным данным. Диметилформамид выдерживали над КОН и перегоняли в вакууме.

Имидизацию изучали на пленках полимера толщиной 6—9 мкм. Кинетические исследования проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД по методике, описанной ранее [3]. При этом была использована насадка длиной 5 м из полисорба-I, пропитанного полиэтиленгликольадипинатом. Температура термостата хроматографа 393 К. Расход газа-носителя (азот) $8{,}3 \cdot 10^{-7}$ $м^3/с$.

Количественный анализ, проведенный с помощью ИК-спектрофотометра «Perkin-Elmer», позволил определить температуру начала циклизации полимеров (таблица). За превращением полиамидокислот в соответствующие полиимиды следили по изменениям интенсивности полос поглощения имидного цикла в области длин волн 5617, 7250 и 13 900 нм.

С целью выяснения гидролитической устойчивости ПАК нами было исследовано взаимодействие циклизационной воды с полимерами в замкнутом объеме. На гидролитические процессы затрачивается значительное количество циклизационной воды, которое растет с увеличением температуры.

Кинетика имидизации ПАК и ПАК + катализатор изучена в области температур 403—573 К.