

где k_{ic} , k_{ik} , z_c , z_k — константы скорости инициирования и длины кинетической цепи деструкции по закону случая и закону концевых групп соответственно.

Сопоставление величин констант скорости инициирования деструкции по закону случая, рассчитанных в соответствии с уравнением (7), и констант скорости брутто-процесса деструкции также свидетельствует о преимущественном протекании распада макромолекул по закону случая при высокой концентрации катализатора (табл. 4).

Таким образом, регулированием условий катализитической деструкции ПЭ, представляющей сложный набор реакций распада (по закону случая и закону концевых групп) в сочетании с реакцией алкилирования макромолекул ПЭ, возможно направленное превращение макроцепей с целью селективного получения С₄-углеводородов в продуктах деструкции или существенно разветвленных макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грасси Н. Химия деструкции полимеров. М., 1959. С. 43.
2. David C. // Comprehensive Chem. Kinet. 1978. Р. 137.
3. Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р., Минскер К. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1988. № 1. С. 28.
4. Позняк Т. И., Лисицын Д. Н., Новиков Д. Д., Берлин А. А., Дьячковский Ф. С., Прочухан Ю. А., Сангалов Ю. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1424.
5. Kurata M., Fukatsu M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 21. Р. 2934.
6. Домарева Н. М., Тумаркин Н. Д., Гольдберг А. Л., Пономарева Е. Л., Зеленцов В. В., Чепурко Л. А. // Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики полимеров. Л., 1982. С. 142.
7. Rice F. O. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. № 19. Р. 1959.
8. Берлин А. А., Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р., Минскер К. С., Карпасас М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 604.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
25.11.88

УДК 541(128+64) : 547.315.2

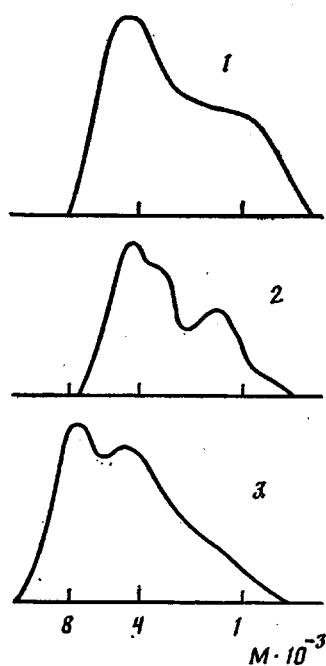
Б. Л. Ирхин, С. Д. Спицына, В. И. Пономаренко,
О. Г. Ларионов, Л. М. Антипов

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДИЕНОВ

Получены данные по синтезу солей оксидированных олигомеров диенов и металлов: Mn, Co, Pb. Металл-олигомеры катализируют реакции окисления олигомеров диенов и обладают синкативирующими свойствами.

Соли карбоновых кислот (стеараты, олеаты, нафтенаты и др.) и хелатные комплексы (ацетилацетонаты, салицилаты и др.) используют в качестве катализаторов и компонентов катализитических систем различных процессов [1–3].

В настоящей работе получены соли металлов с оксидированными олигомерами, а также осуществлена частичная иммобилизация металлов олигомерными молекулами с целью получения катализаторов окисления и окислительной полимеризации олигодиенов. Окисление олигодиенов осуществляли продувкой их 50%-ных растворов в керосине, уайт-спирите, ксилоле, маслах воздухом или азотом воздушной смесью с содержанием кислорода 8–10 об.% в присутствии марганцевых или кобальтовых солей (резинатов, нафтенатов, ацетилацетонатов) при 80–150°. Дальнейшее окисление олигомеров производили в присутствии соответствующих металл-олигомеров. Молекулы получаемых оксидатов содержали кроме двойных связей кислотные и сложноэфирные группы. Последние омылялись в кислотные группы щелочным или кислотным гидролизом. Продукты омыления обрабатывали водными растворами неорганических солей металлов, а образовавшиеся металл-олигомеры отделяли с органическим слоем.



Типичные гель-хроматограммы образцов исходного (1), окисленного (2) и Mn-содержащего олигопиперилена (3)

зата до металл-олигомера испытаны в качестве сиккативов в качестве сиккативов комбинированной олифы К-5, олиф «Оксоль» и «Пентоль-З». В первых трех случаях расход сиккативирующих металлов такой же, как и при употреблении сиккативов НФ-1, ЖК-1 и т. д. Испытания сиккативов показали идентичность свойств пленок по высыханию, физико-механическим, эксплуатационным свойствам, в том числе по термостарению. В случае олифы «Пентоль-З» (на основе олигопиперилена) использование металл-олигомеров позволяет до 5 раз и более уменьшить расход сиккативирующего металла при тех же свойствах формируемых покрытий. Со- и Mn-олигопиперилены используются в качестве добавок, катализирующих оксидирование олигомеров и соолигомеров диенов. Характеристики исходного сырья и оксидатов олигомеров приведены в табл. 1.

Получение Со-олигомера осуществляли в реакторе с мешалкой, термометром, системой для создания вакуума. Оксидат олигопиперилена (ПИП) (табл. 1, образец 1) подвергали щелочному гидролизу. Загружали 63,8 части 50%-ного раствора в уайт-спирите оксидированного олигопиперилена с числом омыления 128 и 58,3 части 10%-ного раствора NaOH в этаполе. Смесь нагревали до 50–60°, выдерживали при перемешивании в течение 2 ч. Полноту реакции омыления определяли по кислотному числу реакционной массы. При достижении кислотного числа 1,2 мг KOH/g добавляли 31,9 части уайт-спирита и при 60–70° при перемешивании порциями вводили 70,1 части 20%-ного раствора азотнокислого кобальта. Смесь выдерживали при перемешивании 0,5 ч. Содержимое колбы переносили в делительную воронку для отделения металл-олигомера от маточника. После отстаивания в течение 5–6 ч нижний водно-спиртовой раствор сливался, а верхний подвергался вакуумной сушки при 90° и 300–400 мм Hg до получения прозрачного раствора. Содержание Со в растворе 4,1 вес.%, степень обмена катионов Na на Со составляла 95,3%, содержание нелетучих 36,0%. В каждом опыте получали 100 частей раствора металл-олигомера.

Получение Со-олигомера осуществляли также путем кислотного гидролиза ок-

Таблица 1

Условия получения и характеристики оксидатов олигомеров

Образец, №	Наименование продуктов, условия получения	Основные компоненты	$M \cdot 10^{-2}$	Бромное число, г/100 г	Условия окисления	Кислотное число, мг	Число омылений, мг	Бромное число, г/100 г оксида
1	Олигомер ПИП, катионная полимеризация	ПИП	6–70	106	80°, резинат Со, 8 ч	19,6	128	86,2
2	Соолигомер ПИП с α -метилстиролом, катионная полимеризация	ПИП, α -метилстирол	9–65	82,0	150°, ацетилацетонат Со, 8 ч	4,5	45,6	75,1
3	Соолигомер ПИП со стиролом, катионная полимеризация	ПИП, стирол	15–80	38,0	То же	3,5	37,5	34,2
4	Соолигомер ПИП с изобутиленом, катионная полимеризация	ПИП, изобутилен	5–45	22,5	100°, резинат Со, 4 ч	5,2	42,0	19,2
5	Олигомер ПИП (линейный олигомер), координационная полимеризация	ПИП	10–200	236	То же	17,8	67,4	202,2
6	Олигомер ПИП (циклический олигомер), гетерогенная каталитическая полимеризация	ПИП	3–4	78,0	120°, резинат Со, 4 ч	6,5	42,3	51,0
7	Сополимер бутадиена с ПИП, радикальная полимеризация в массе	Бутадиен, ПИП	200	236	150°, резинат Со, 8 ч	8,2	75,0	200,8
8	Продукты пиролиза изопренового каучука СКИ-3	Изопрен	150–250	240	150°, резинат Со, 8 ч	14,5	90,0	192

Таблица 2

Условия получения и характеристики металл-олигомеров

исходные сырье (образцы из табл. 1)	H ₂ O	10%ный раствор оксида в уайт- спирите	Соль металла		Уайт-спирит	Содержа- ние не- летучих	Концен- трация ме- талла	вес. %	Степень обмена катионов, %
			вес. ч.	вес. ч.					
В условиях щелочного гидролиза									
1	43,0	—	39,35 *	84,0 20%-ного раствора $Pb(OCOCH_3)_2$	46,8	31,5	9,96	97,6	
1	38,2	—	34,95 *	34,6 20%-ного раствора $MnSO_4$	59,4	21,5	2,34	93,0	
2	83,2	—	27,1 *	32,5 20%-ного раствора $Co(NO_3)_2$	14,8	43,5	1,86	93,0	
8	76,2	—	39,38 *	84,1 20%-ного раствора $Pb(OCOCH_3)_2$	13,3	48,4	10,1	99,0	
В условиях кислотного гидролиза									
3	81,4	163	21,8 **	21,6 20%-ного раствора $MnSO_4$	17,1	42,0	1,38	92,0	
4	92,3	185	27,7 **	27,4 20%-ного раствора $MnSO_4$	5,8	47,9	1,75	92,1	
5	63,5	127	30,0 **	30,3 20%-ного раствора $MnSO_4$	34,4	33,7	1,9	90,5	
6	82,0	164	24,8 **	24,5 20%-ного раствора $MnSO_4$	16,3	42,6	1,8	95,3	
7	62,5	125	33,5 **	33,2 20%-ного раствора $MnSO_4$	35,16	33,2	1,98	82,6	

* Этанол; ** вода.

цидата. Условия проведения опытов и их результаты приведены в табл. 2. Аналогично получали олигомеры, содержащие Ni, Mg, Zn, Ca, Sn, Fe и другие металлы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М., 1988. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М., 1988.
2. Кондратов С. А., Шейн С. М. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 3. С. 573.
3. Могилевич М. М. // ЖВХО им. Менделеева. 1988. Т. 23, № 1. С. 21.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
25.11.88