

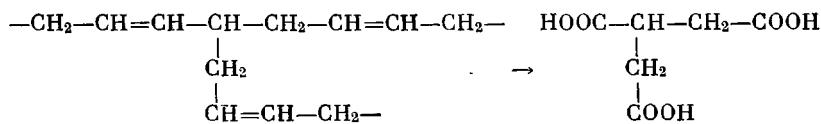
УДК 541.64:539.107

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ  
В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛИБУТАДИЕНЕ  
МЕТОДОМ ОЗОНОЛИЗА**

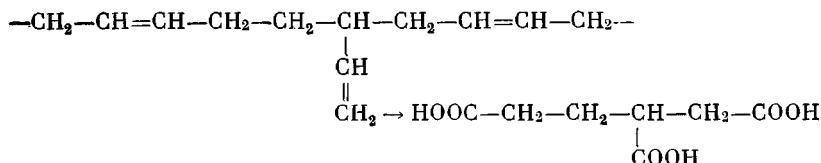
*B. С. Шагов, А. И. Якубчик, А. М. Сагуленко,  
Л. Ю. Ланина*

Разветвленность полимерных молекул (в частности дивиниловых) в заметной степени сказывается на некоторых физико-механических показателях резиновых смесей. Известны методы определения относительной разветвленности по светорассеянию [1] или по характеристической вязкости [2–4], однако проблема количественного определения разветвленности, имеющая большое практическое значение, не нашла еще положительного решения.

Разветвленность в дивиниловых полимерах создается в основном путем разветвлений по  $\alpha$ -метиленовой группе. При окислительном озонолизе таких полимеров из участков, содержащих разветвления, должна образоваться 1,2,3-пропантрикарбоновая кислота (ПТК)

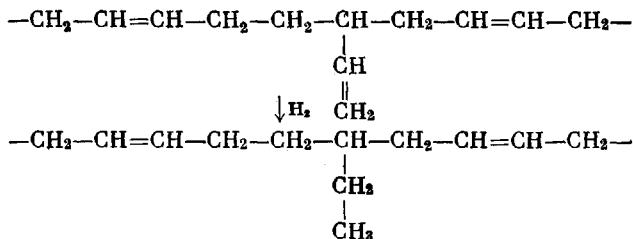


Но наличие ПТК в продуктах озонолиза еще не говорит однозначно о наличии разветвлений в цепи полибутадиена, так как эта кислота может образоваться при озонолизе как вторичный продукт из 1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты. Последняя всегда присутствует в продуктах озонолиза полибутадиенов, имеющих 1,2-звенья



Впервые принципиальную возможность определения степени разветвленности по количеству ПТК при озонолизе дивиниловых полимеров показал Марвел [5], считая, что в мягких условиях образование ПТК из бутантрикарбоновой кислоты не происходит. Однако, чтобы полностью избежать образования бутантрикарбоновой кислоты, надо исключить в участках 1,4–1,2–1,4 винильные группы, превратив их в этильные путем

## гидрирования



В данной работе проведено такое избирательное гидрирование внешних двойных связей в низкомолекулярном полибутадиене и показано, что в мягких условиях разложения озонидов ПТК образуется только из участков цепи, разветвленных по  $\alpha$ -метиленовой группе.

В работе использовали полибутадиен с молекулярным весом  $\sim 3000$ , содержащий 42–44% транс-1,4- и 18–20% 1,2-звеньев, а также функциональные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{CN}$  ( $\sim 3\%$ ). Катализатор для избирательного гидрирования винильных групп в полибутадиене — гидрокарбонил-тристрифенилфосфин родий — был синтезирован из трифенилфосфина и хлористого родия [6]. Гидрирование полимера проводили

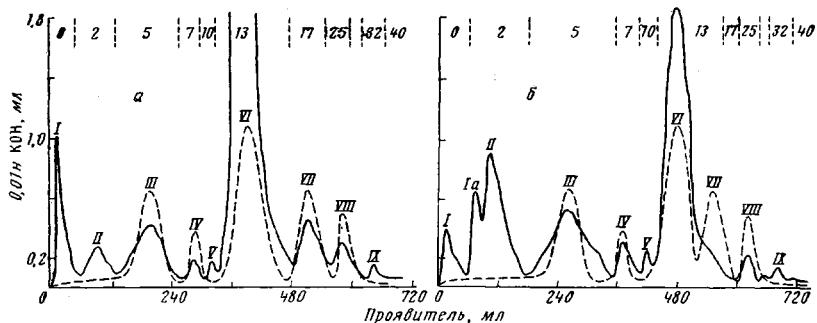


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси кислот из продуктов озонолиза полибутадиена (а) и избирательно гидрированного полибутадиена (б). Кислоты: III — уксусная, IV — муравьиная, VI — янтарная, VII — 1,2,4-бутантрикарбоновая, VIII — ПТК. Цифры — процент  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  в  $\text{CHCl}_3$ .

при атмосферном давлении водорода в «утке» при постоянном встряхивании. Для гидрирования брали 0,9 г полимера в 90 мл сухого бензола и 0,6 г катализатора; температура гидрирования  $60^\circ$ , продолжительность до 9 час. После достижения нужной степени гидрирования (определяли по количеству поглощенного водорода) растворитель отгоняли, смесь полимера и катализатора высушивали в вакууме, растворяли в 100 мл хлороформа и озонировали при  $-40^\circ$ . После окончания озонирования растворитель отгоняли в вакууме при температуре не выше  $35^\circ$ , и озонид разлагали двумя способами: 1) к озониду приливали 20 мл 9%-ной перекиси водорода, нагревали при температуре не выше  $45^\circ$  в течение нескольких суток до полного разложения озонидов; 2) к озониду приливали 20 мл 4%-ной перекиси водорода, нагревали 3 часа при  $60^\circ$  и 0,75 часа при  $100^\circ$ . Полноту окисления продуктов разложения контролировали качественной реакцией на альдегиды с фуксинсернистой кислотой. Избыток перекиси водорода разлагали платиновой чернью, полноту разложения определяли реакцией с иодистым калием.

Образовавшиеся кислоты разделяли методом распределительной хроматографии на колонке, наполненной силикагелем марки МСК 120–170 меш. Диаметр колонки 15 мм, высота столба силикагеля 150 мм. Неподвижным растворителем служила вода, подвижным — насыщенная водой смесь хлороформа с бутанолом.

На рис. 1, а показана хроматограмма разделения смеси кислот из продуктов озонолиза негидрированного полибутадиена (разложение проводили по способу 1). Видно, что она содержит 9 пиков, отвечающих девяти разным кислотам. Пять из них были идентифицированы как уксусная, муравьиная, янтарная, 1,2,4-бутантрикарбоновая и ПТК. Для расшифровки хроматограмм кислот были сняты хроматограммы искусственной смеси

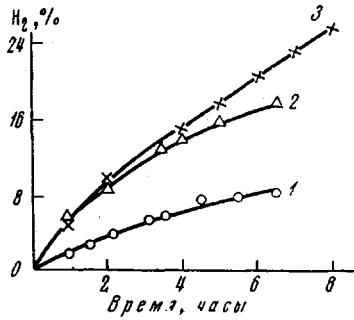
предполагаемых кислот. При наложении хроматограмм искусственной и исследуемой смеси кислот пики объема и пороги вымывания определенных кислот практически совпадали; порядок, в котором кислоты выходят из колонки, сохраняется. Разложение озонидов проводили также в условиях, предложенных Марвелом (по способу 2) [5]; полученная хроматограмма аналогична изображенной на рис. 1, а. Расчет показывает, что в пересчете на всю навеску полимера, взятую для озонирования, в продуктах содержится в первом случае 39,0, во втором — 43,0 мг ПТК. Далее

нами была разработана методика избирательного гидрирования винильных групп в полибутиденине. В качестве катализатора был выбран гидрокарбонил-трист-(трифенилфосфин) родий — RhH(CO)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, который способен гидрировать в олефинах только винильные группы в присутствии полярных группировок (COOH, CN, OH и др.) [7]. Серий предварительных опытов было установлено, что для полного гидрирования 1,2-звеньев в полимере требуется большее количество водорода, чем теоретически рассчитанное. Для полного исчезновения 1,2-звеньев, которых в полимере содержится 18%, требуется присоединить водорода столько, сколько потребовалось бы для гидрирования 30% двойных связей.

Рис. 2. Зависимость глубины гидрирования полибутиденина от времени при 25° (1), 40° (2) и 60° (3)

Вероятно, в первую очередь гидрируются 1,2-звенья, но когда их количество уменьшается, начинают гидрироваться и 1,4-звенья.

Скорость гидрирования полибутиденина при повышении температуры возрастает (рис. 2). Увеличение количества катализатора способствует увеличению скорости гидрирования, однако применение большого избытка его практически неудобно, так как после гидрирования трудно отделить катализатор.



Содержание ПТК в продуктах озонолиза разных образцов низкомолекулярного полибутиденина

Образец полибутиденина	Способ разложения озонидов	Количество кислоты, мг	Количество углерода в кислоте, мг	Процент углеродного скелета полимера в кислоте
1 (негидрированный)	1	39,0	15,9	2,07
	2	43,0	17,5	2,28
1 (гидрированный)	1	39,6	16,2	2,11
	2	40,7	16,7	2,17
2 (негидрированный)	1	29,5	12,0	1,57
	2	30,0	12,3	1,60
3 (негидрированный)	1	39,8	16,3	2,09
	2	40,6	16,6	2,14

На рис. 1, б показана хроматограмма разделения смеси кислот из продуктов озонолиза избирательно гидрированного полибутиденина (разложение проводили как по способу 1, так и по способу 2). Четыре пика соответствуют уксусной, муравьиной, янтарной кислотам и ПТК. Кислоту, отвечающую пику Ia, можно отнести предположительно к этиладипиновой кислоте, так как в продуктах озонолиза избирательно гидрированного полибутиденина вместо 1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты должна образоваться этиладипиновая; в силу меньшей полярности этиладипиновая кислота из колонки будет выходить значительно раньше бутантрикарбоновой и

раньше янтарной кислоты [8]. При разложении по способу 1 в продуктах содержалось 39,6, по способу 2 – 40,7 мг ПТК.

В табл. 1 приведены данные о содержании ПТК в продуктах озонолиза различных образцов полибутадиена. Удовлетворительное совпадение количеств ПТК для гидрированного и негидрированного полимера свиде-

Таблица 2

Количество разветвлений в низкомолекулярном полибути-  
диене

Образец полибути- диена	Процент углерод- ного скелета полимера в ПТК	Количество разветвлений	
		на 1000 атомов углерода	на 1000 звеньев цепи
1	2,16	3,6	14,4
2	1,59	2,6	10,4
3	2,12	3,5	14,2

тельствует о том, что в мягких условиях разложения озонидов ПТК образуется только из участков цепи полибутадиена, разветвленных по  $\alpha$ -метиленовой группе. Следовательно, по количеству ПТК можно рассчитывать количество разветвлений в цепи полибутадиена. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Выводы

Предложен способ количественного определения разветвленности цепей полибутадиена методом озонолиза.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
3 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Cleland, J. Polymer Sci., **27**, 349, 1958.
2. B. L. Johnson, R. D. Wolfgang, Industr. and Engng Chem., **44**, 752, 1952.
3. R. A. Hayes, J. Polymer Sci., **13**, 583, 1954.
4. D. J. Pollock, L. J. Elyach, T. W. De Witt, J. Polymer Sci., **15**, 335, 1955.
5. C. S. Marvel, K. M. Schilling, D. J. Shields, C. Bluestein, O. R. Irkin, P. G. Sheth, J. Hening, J. Organ. Chem., **16**, 838, 1951.
6. D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1968, 2660.
7. Ch. O'Connor, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1968, 2665.
8. C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2642, 1950.

ON THE POSSIBILITY OF DETERMINATION OF BRANCHING  
IN LOW-MOLECULAR POLYBUTADIENE BY OZONOLYSIS

V. S. Shagov, A. I. Yakubchik, A. M. Sagutlenko,  
L. Yu. Lanina

Summary

Selective hydrogenation of pendant double bonds in polybutadiene with successive ozonolysis has been carried out. It is shown that under mild conditions of decomposition of ozonides, 1,2,3-propane tricarboxylic acid (PTA) is formed only from the chain sections branched at the  $\alpha$ -methylene group. For this reason the degree of branching of polybutadiene can be estimated from the amount of PTA formed.