

УДК 541.64 : 539.107

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ  
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА В ПРОЦЕССЕ  
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА НАДКИСЛОТАМИ**

***И. А. Туторский, И. Д. Ходжаева, С. В. Новиков,  
Б. А. Догадкин***

Методами скоростной седиментации и вискозиметрически изучены изменения конформации макромолекулярного клубка полизопрена в растворе в процессе эпоксидирования надбензойной и о-мононадфталевой кислотами. Показано, что в ходе реакции полизопрен не претерпевает деструкции и сохраняет узкое МВР. Выявлены причины экстремального изменения вязкости растворов полизопрена в процессе эпоксидирования.

Согласно современным представлениям о реакционной способности макромолекул конформация макромолекулы может изменяться в процессе реакции [1]. Поэтому выявление основных факторов, приводящих к изменению конформационного набора макромолекул в процессе химического превращения, становится одной из актуальных задач современной химии полимеров.

Цель данного исследования — изучение основных факторов, влияющих на динамику реальных конформаций ненасыщенных макромолекул в процессе химического превращения. В качестве модельной реакции в цепях полимера была выбрана реакция полизопрена (ПИ) с надбензойной кислотой (НБК). Этот выбор обусловлен тем, что реакция протекает при низкой температуре без катализатора, механизм ее на простых олефинах достаточно установлен [2], а кинетический анализ сравнительно прост. Реакция протекает с сохранением конфигурации исходного полимера и не приводит к появлению асимметрических атомов углерода в цепи, деструкция или межмолекулярное спшивание отсутствуют. Выбранная реакция является удобной моделью для изучения конформационных изменений в процессе полимераналогичного превращения, поскольку измерение таких простых гидродинамических свойств растворов, как вязкость и скорость седиментации в ультрацентрифуге, позволяет производить оценку размеров и формы молекулярного клубка в процессе реакции.

**Экспериментальная часть**

В работе применяли натуральный каучук типа «светлый креп», экстрагированный ацетоном и переосажденный из раствора в бензоле метанолом ( $M_v=9,9 \cdot 10^5$ ). Синтетический ПИ «Карифлекс IR-305», экстрагированный ацетоном, имел значения молекулярного веса, определенные методом светорассеяния  $\bar{M}_w=1,85 \cdot 10^6$  и  $\bar{M}_v=1,74 \cdot 10^6$ . НБК была синтезирована из перекиси бензоила и метилата натрия по методу Байера и Виллигера [3], усовершенствованному в работе [4] (т. пл. 41°). о-Мононадфталевую кислоту получали из фталевого ангидрида и перекиси натрия по методу Пэйна [5]. Скорость реакции определяли титрованием свободной надкислоты иодометрическим методом. Вязкость определяли в вискозиметре типа Уббелоде — Бишоффа [6] при  $25 \pm 0,05^\circ$ . Время истечения чистого растворителя  $\sim 100$  сек. Измеряли характеристическую вязкость продуктов реакции и изменение приведенной вяз-

кости при проведении реакции в вискозиметре. Параллельно с вискозиметрическими проводили кинетические измерения в тех же условиях. По этим данным рассчитывали содержание эпоксидных групп в полимере и его концентрацию в растворе в моменты времени, соответствующие измерению вязкости.

Эпоксидированный на различную глубину ПИ получали взаимодействием ПИ с рассчитанным количеством НБК. Реакцию проводили в хлороформе или четыреххлористом углероде при 0° или в бензole при 10°. Концентрация полимера в растворе ~0,05 моль/л. Эпоксидированный ПИ выделяли из раствора метиловым спиртом. Анализ на остаточную ненасыщенность, проведенный методом титрования НБК и методом озонирования, и элементный анализ на связанный кислород сжиганием показали, что содержание эпоксидных групп в полимере близко к расчетному.

Образцы для исследования на ультрацентрифуге готовили в виде растворов в смеси гексана с изопропиловым спиртом (4:1 по объему), которая при 20° является для ПИ θ-растворителем [7]. Седиментационные кривые получали на ультрацентрифуге MOM-G-410 при скорости вращения ротора 41 667 об/мин. Концентрация растворов была равна 3 г/л.

### Результаты и их обсуждение

В процессе реакции полимера с накоплением новых групп атомов в макромолекуле изменяются ее состав и строение. Следовательно, исходя из общих соображений, можно полагать, что будет меняться внутри- и межмолекулярное взаимодействие макромолекул в растворе и взаимодей-

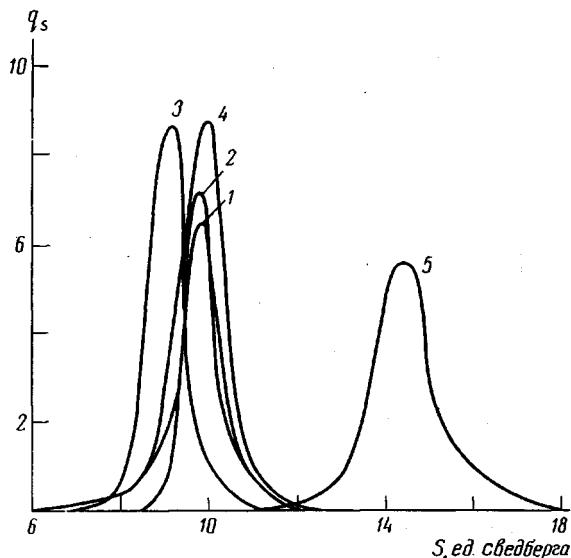


Рис. 1. Седиментационные кривые ПИ до (1) и после переосаждения (2) и продуктов его взаимодействия с НБК, содержащих 10 (3), 20 (4) и 30% эпоксидных групп (5)

ствие с растворителем. Изменение этих взаимодействий приводит к изменению конформации макромолекулярного клубка и может сказаться на протекании реакции.

С целью изучения влияния глубины химического превращения на размеры молекулярного клубка ПИ в растворе мы изучали изменение характеристической вязкости и скорости седиментации в ультрацентрифуге с глубиной эпоксидирования.

На рис. 1 приведены седиментационные кривые непереосажденного и переосажденного ПИ и продуктов его эпоксидирования, содержащих 10, 20 и 30% эпоксидных групп. В таблице приведены значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , констант седиментации  $S$  и степени полидисперсности  $M_w/M_n$ . Значения молекулярного веса рассчитывали по уравнению

$$S = 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,42} \quad [7]$$

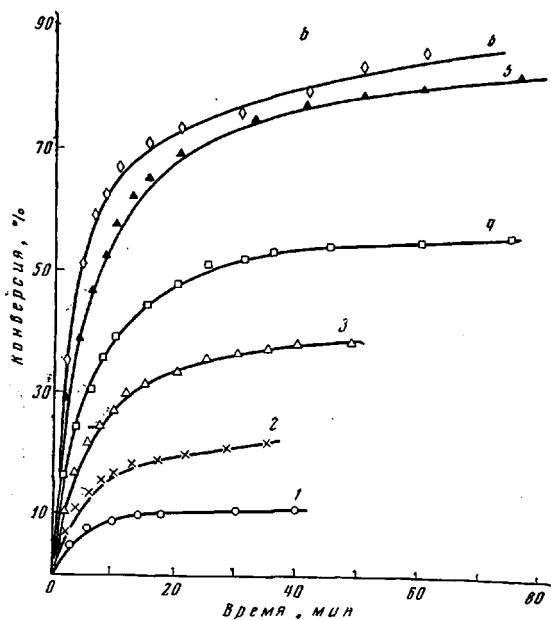
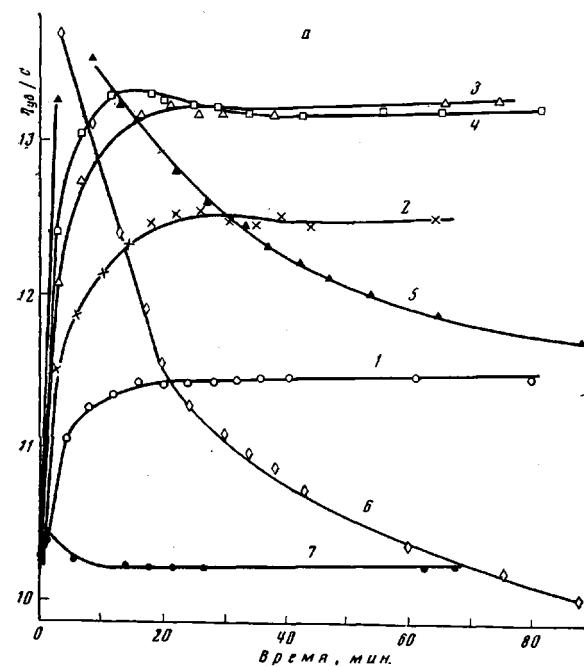


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости растворов ПИ в бензоле при 25° в процессе реакции с НБК (а) и кинетические кривые реакции ПИ с НБК (б) при мольных соотношениях кислоты и каучука: 0,112 (1); 0,219 (2); 0,381 (3); 0,557 (4), 0,818 (5) и 1,30 (6); 7 — контрольный опыт с чистым растворителем

Результаты седиментационного анализа показывают, что в продуктах эпоксидирования ПИ, содержащих до 30% эпоксидных групп, сохраняется узкое МВР, характерное для исходного ПИ, значения степени полидисперсности близки (таблица). При эпоксидировании седиментационные кривые не сдвигаются в сторону малых скоростей осаждения, что свидетельствует об отсутствии деструкции полимера. Образец, содержащий 10% эпоксидных групп и имеющий наибольшее значение  $[\eta]$ , имел наименьшее значение константы седиментации. С уменьшением  $[\eta]$  растворов скорость осаждения увеличивается. Это означает, что клубки больших размеров оседают медленнее, а уплотнившиеся в плохом растворителе клубки оседают быстрее.

Показанное методом седиментации отсутствие деструкции при эпоксидировании и установленная связь между константами седиментации и  $[\eta]$  растворов позволили применить вискозиметрический метод для оценки конформационных изменений клубка в процессе эпоксидирования. Сохранение гомогенности раствора вплоть до глубоких степеней превращения ПИ в его реакции с НБК позволяет следить за изменением вязкости непосредственно в процессе эпоксидирования. Мы определяли приведенную вязкость в различные моменты вре-

#### Изменение скорости седиментации и характеристической вязкости ПИ в процессе эпоксидирования

| Содержание эпоксидных групп в полимере, % | $[\eta]_0$ при 25° | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $S, \text{ед. сvedberga}$ |
|---|--------------------|-----------------------|---------------------------|
| 0   | 3,30               | 1,04                  | 9,8                       |
| 10  | 3,80               | 1,01                  | 9,2                       |
| 20  | 3,65               | 1,01                  | 10,0                      |
| 30  | 2,90               | 1,02                  | 14,1                      |

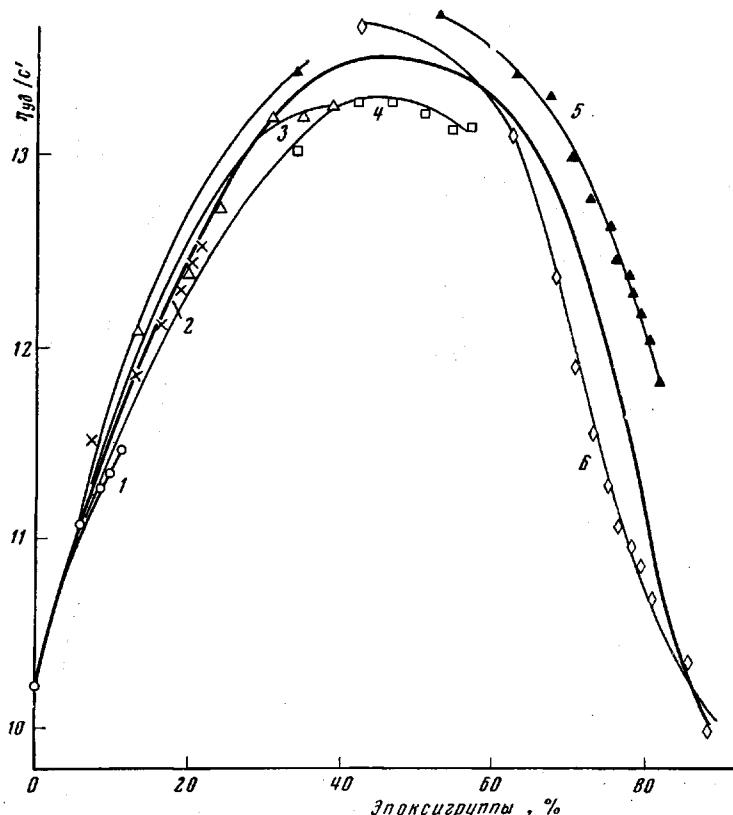


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов ПИ от степени эпоксидирования НБК в бензоле при 25°. Обозначения кривых см. рис. 2. Жирной линией проведена усредненная зависимость

мени, а также  $[\eta]$  продуктов различной степени превращения, полученных при изменении исходных мольных соотношений реагентов. Параллельно с вискозиметрическими проводили кинетические измерения, по которым рассчитывали содержание эпоксидных групп и концентрацию полимера в любой момент времени реакции.

На рис. 2, а и 3 показаны зависимости приведенной вязкости бензольных растворов ПИ от времени реакции с НБК и степени эпоксидирования при различном мольном соотношении реагентов. На рис. 2, б приведены

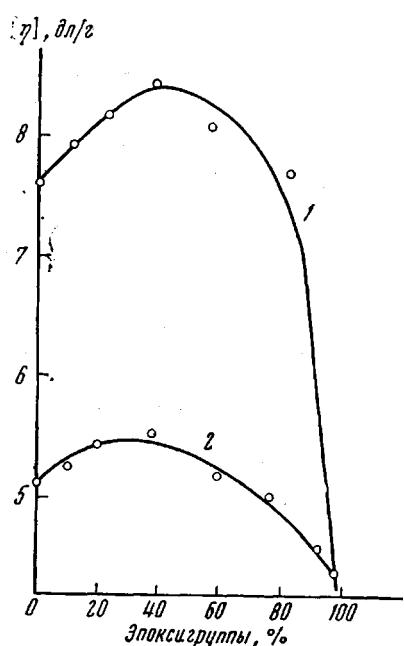


Рис. 4

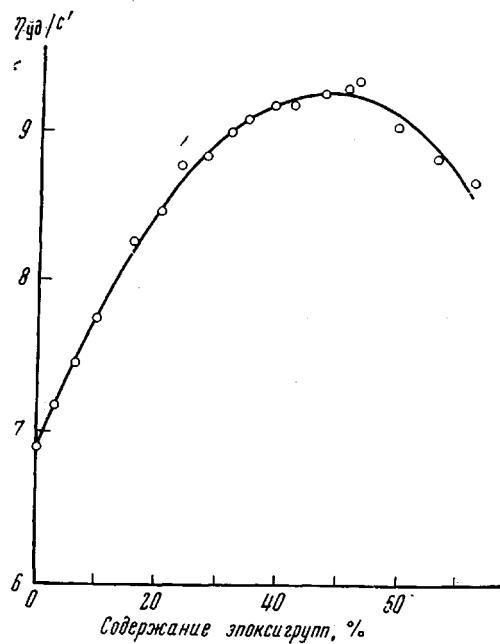


Рис. 5

Рис. 4. Изменение  $[\eta]$  растворов ПИ (1) и натурального каучука (2) при эпоксидировании НБК в бензоле при 25°

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости раствора ПИ от степени эпоксидирования о-мононадфталевой кислотой в смеси бензол — диоксан (2:1) при 25°

кинетические кривые реакции, полученные в тех же условиях, при которых проводили вискозиметрические измерения. Изменение  $[\eta]$  бензольных растворов ПИ с глубиной эпоксидирования показано на рис. 4.

Изменение вязкости ПИ в процессе эпоксидирования о-мононадфталевой кислотой было изучено также в бинарном растворителе бензол — диоксан (2:1). Благодаря низкой скорости реакции в этих условиях можно построить зависимость приведенной вязкости от содержания эпоксидных групп по результатам одного опыта (рис. 5). Указанный зависимость также, как и в случае НБК, выражается кривой с максимумом. Максимумы на кривых расположены в области 30—40%-ного содержания эпоксидных групп в случае НБК и 50%-ного в случае надфталевой. Наличие максимумов на кривых является, по-видимому, результатом проявления двух противоположных тенденций. С одной стороны, происходит увеличение размеров молекулярного клубка вследствие электростатического отталкивания образующихся эпоксидных групп, это приводит к повышению вязкости раствора; с другой — изменение химической структуры полимера и взаимодействий полимер — полимер и полимер — растворитель приводят к ухудшению термодинамического качества растворителя. Это вызывает сжатие клубка и уменьшение вязкости раствора. При малой глубине превращения преобладает тенденция к расширению клубка, при больших —

тенденция к сжатию. Вследствие этого результирующая кривая изменения вязкости с глубиной эпоксидирования имеет максимум.

Добавление диоксана к бензолу улучшает качество растворителя по отношению к эпоксидированному полимеру, что приводит к сдвигу максимума на кривой в сторону более высокого содержания эпоксидных групп. Опыты с бинарным растворителем указывают на то, что причиной снижения вязкости при высоких степенях превращения является изменение качества растворителя и уменьшение размеров молекулярного клубка, а не деструкция полимера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что динамика реальных конформаций макромолекулы диеновых полимеров в процессе химического превращения определяется наложением противоположных тенденций к расширению и сжатию клубка. Основными факторами, вызывающими изменение конформации, являются электростатическое отталкивание эпоксидных групп и ухудшение термодинамического качества растворителя.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
2. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Т. В. Филиппова, Кинетика и катализ, 4, 760, 1967.
3. A. Bauer, V. Villiger, Ber., 33, 858, 1569, 1900.
4. J. M. Kolthoff, T. S. Lee, M. A. Maigs, J. Polymer Sci., 2, 199, 1947.
5. G. B. Ruppe, J. Organ. Chem., 24, 1354, 1959.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюминков, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 13.
7. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1971.