

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНА С КОНЦЕВЫМИ  
ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*Е. Н. Баранцевич, Л. С. Бреслер, Е. И. Рабинерзон,  
А. С. Хачатуров*

Химические реакции по функциональным группам, связанным с полимерной цепью (полимераналогичные реакции), широко используются для модификации полимеров [1]. Можно применить этот метод также для изменения природы концевых функциональных групп полимеров. Реакция ацилирования гидроксильных групп олигобутадиенолов (ОБД) и раз-

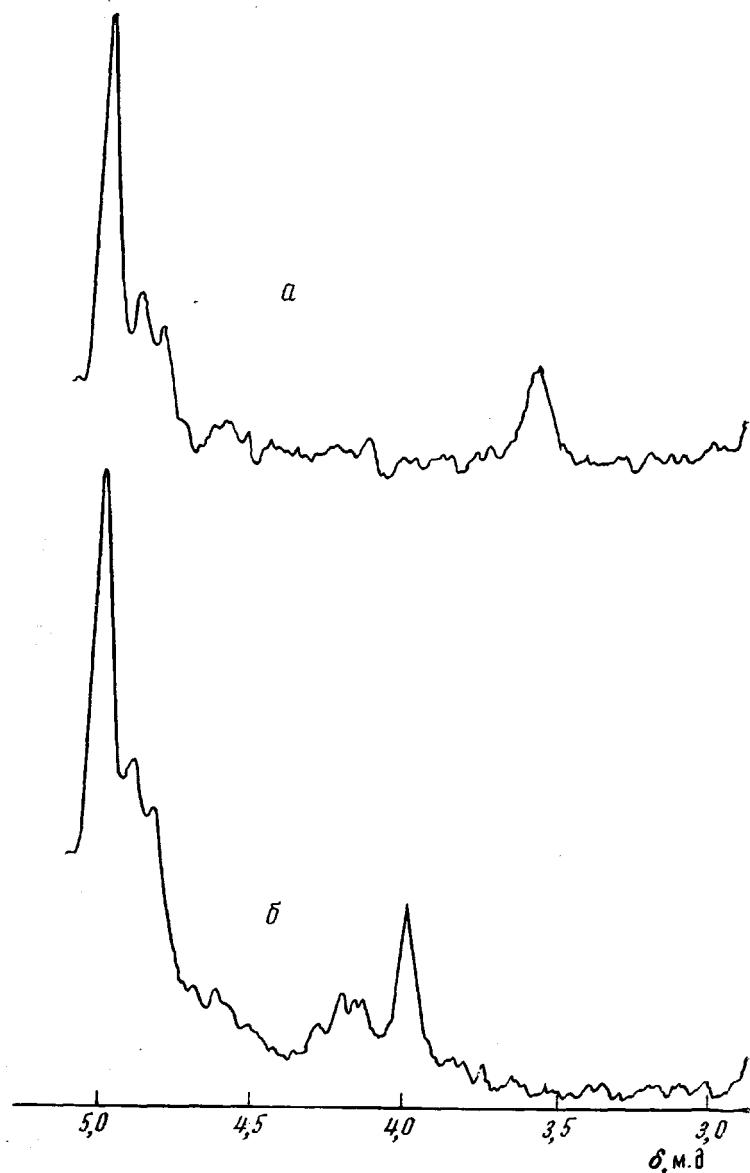


Рис. 1. Спектры ПМР при частоте 90  $M\text{g}\text{ц}$  для ОБД (а) и продукта его взаимодействия с хлорангидридом ХУК (б)

ветвленных полифункциональных олигобутадиенполиолов (ОБП) хлорангидридами хлоруксусной (ХУК) [2] и метакриловой кислот (МАК) была применена нами для синтеза полибутадиенов с реакционноспособными галоидалкильными или метакрилатными концевыми группами. Повышенная реакционная способность этих групп обусловлена соседством с карбонильной группой. Реакция ацетилирования хлористым ацетилом, как известно, протекает количественно и применяется для определения содержания гидроксильных групп. Достоинством предложенного метода является его универсальность. В принципе можно ацилировать гидроксилсодержащий полимер любой природы: олигодиены, различные полиэфиры и т. д.

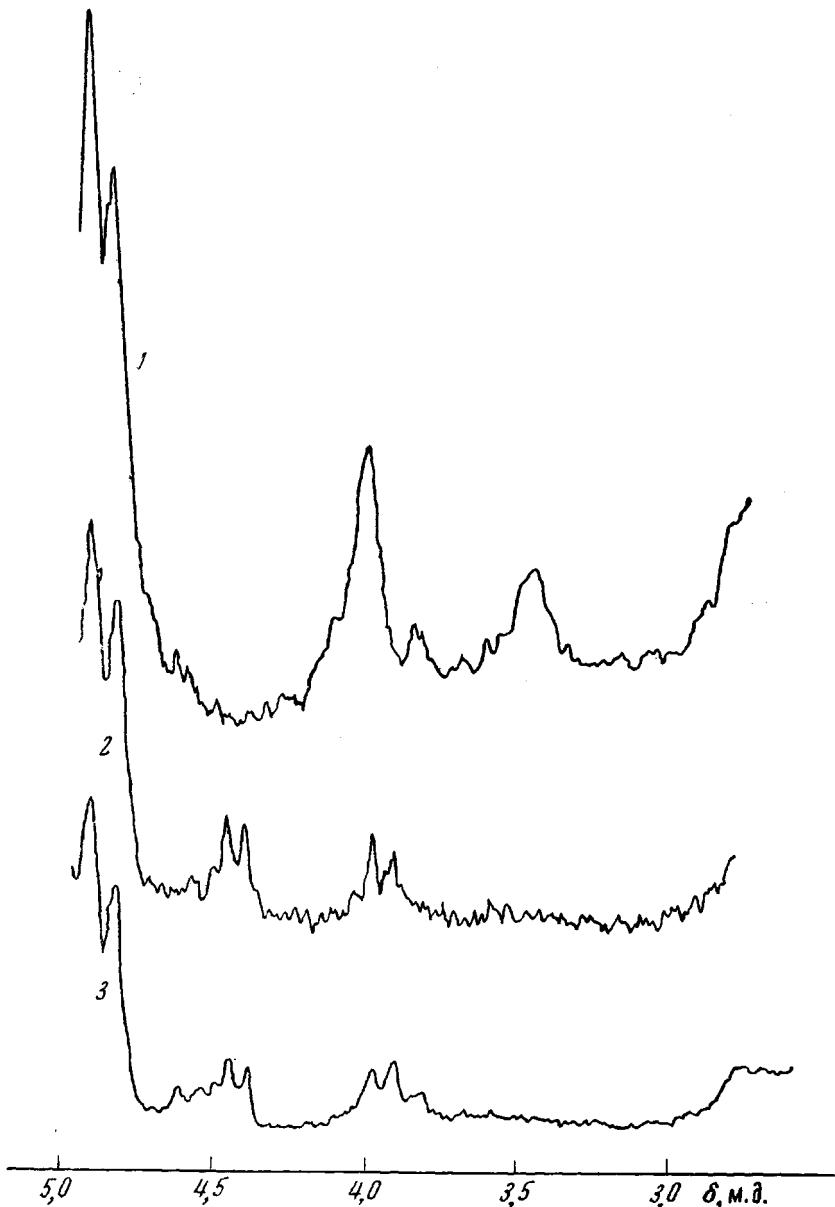
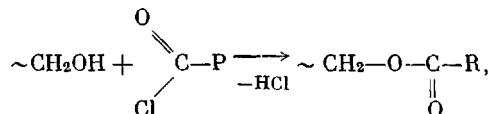


Рис. 2. Спектры ПМР при частоте 90 МГц для разветвленного ОБП (1), продукта его взаимодействия с уксусным ангидридом (2) и хлорангидридом МАК (3)

В нашем случае ацилирующими агентами служили хлорангидриды ХУК и МАК, которые взаимодействовали с гидроксильными группами полимера по реакции



где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

Ацилирование гидроксилсодержащих полимеров проводили либо в щелочной среде в присутствии избытка пиридина, либо в кислой среде в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [3].

Полноту реакции ацилирования контролировали сравнением спектров ПМР \* исходных полимеров ОБД и ОБП и их ацилированных производных. В спектре исходного полимера ОБД, имеющего структуру концевых групп  $\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

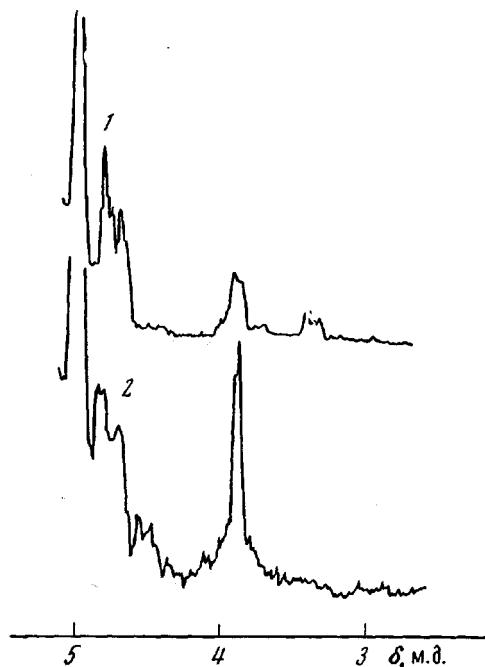


Рис. 3. Спектры ПМР при  $60 \text{ Mc}$  для разветвленного ОБП (1) и продукта его взаимодействия с хлорангидридом ХУК (2)

ло  $<0,03$  вес. %, поскольку сигнал спиртовой группы при 3,56 м. д. в спектре этого полимера не наблюдался даже после 25-кратного накопления, когда соотношение сигнал/шум для линии хлорметильных групп превышало 30. Следовательно, реакция ацилирования гидроксильных групп полимера ОБД прошла практически до конца.

В спектре полифункционального гидроксильного полибутадиена ОБП (рис. 2 и 3) содержатся два сигнала метиленовых протонов первично-спиртовых групп — при 3,38 м. д., отвечающий концевым звеньям  $\sim \text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$  \*\*, и при 3,91 м. д., соответствующий группе

(рис. 1, а), отчетливо виден неразрешенный широкий сигнал протонов группы  $\sim \text{CH}_2\text{OH}$  при 3,56 м. д. (соответствующее значение для *n*-пропилового спирта 3,58 м. д. [4]). В спектре продукта реакции ОБД с хлорангидридом ХУК (рис. 1, б) линия при 3,56 м. д. исчезает и появляются два новых резонансных сигнала — узкий пик при 3,94 м. д. и более широкий при 4,18 м. д. Мы относим линию при 3,94 м. д. к протонам хлорметильной группы, а резонанс при 4,18 м. д. — к протонам метиленовой группы полимера, связанной с концевой сложноэфирной группой  $\sim \text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (в бутилхлор-

0

ацетате в растворе  $\text{CDCl}_3$  4,05 и 4,20 м. д. соответственно [5]). Содержание гидроксильных групп в продукте ацилирования составляло

метиленовых протонов первично-

\* Положение линий приводится в шкале  $\delta$ , где линия тетраметилсилина принята за 0 м. д.

\*\* Хотя этот сигнал близок по положению к резонансной линии аллильного гидроксила (3,58 м. д. в аллиловом спирте [5]), он не смешается в результате обмена при добавлении уксусной кислоты, т. е. не может принадлежать протону гидроксильной группы.

$-\text{CH}_2\text{OH}$ , расположенной в  $\alpha$ -положении к двойной связи [6]. В спектрах на рис. 2,3 сигнал при 3,38 м.д. исчезает в результате ацилирования группы  $\sim\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$  и появляется новый сигнал, отвечающий метиленовым протонам в ацилированной первично-спиртовой аллильной группе (4,40 м.д. в спектре 2; 4,43 м.д. в спектре 3 рис. 2 и 4,55 м.д. в спектре 2 рис. 3). Смещение сигнала метиленовых протонов за счет ацилирования хлорангидридом ХУК совпадает для аллильной гидроксильной группы (0,64 м.д.) и первично-спиртовой группы полимера ОБД, в котором концевые группы насыщенные (0,62 м.д.). Следовательно, можно было ожидать, что в результате ацилирования произойдет смещение сигнала при 3,38 м.д. в спектре 1 к 3,87 м.д. в спектре 2 и 3,90 м.д. в спектре 3 (рис. 2); 4,02 м.д. в спектре 2 (рис. 3). В действительности эти сигналы наблюдаются соответственно при 3,93 и 3,92 м.д., а в спектре ОБП, ацилированного хлорангидридом ХУК, этот сигнал перекрывается резонансной линией  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ацильного остатка. Таким образом, для ОБП, содержащего первично-спиртовые группы в  $\alpha$ -положении как к двойным связям, так и к насыщенным атомам углерода, удается контролировать полноту ацилирования лишь для группировки  $\sim\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$  по исчезновению линии при 3,38 м.д., поскольку в области резонанса  $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$  при ацилировании появляются новые сигналы. Соотношение интенсивностей сигналов метиленовых протонов групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ , составляющее 2,5 : 1,0 для линий при 3,91 и 3,38 м.д. в спектре исходного ОБП, не сохраняется при ацилировании (рис. 2, спектры 2 и 3, линии 4,40 и 4,43 м.д. по отношению к сигналам при 3,93 и 3,92 м.д. соответственно), что может быть связано с неполным протеканием реакции ацилирования по первично-спиртовым группам в  $\alpha$ -положении к двойным связям.

Ацилированию подвергали гидроксилсодержащие олигобутадиены с  $M = 2000-4000$ , полученные с использованием инициаторов азонитрильного типа (ОБД) [7] или перекиси водорода (ОБП) [8].

Хлорангидриды хлоруксусной и метакриловой кислот получали с выходом 65—70% взаимодействием соответствующей кислоты с  $\text{SOCl}_2$  или  $\text{PCl}_3$  [9]. Ацилирование полимеров проводили 1,5-кратным избытком хлорангидрида по отношению к гидроксильным группам полимера. При ацилировании в среде пиридинина реакцию проводили при  $25-40^\circ$  в течение 2,5 час. В среде этилacetата в присутствии *n*-толуолсульфокислоты продолжительность реакции 1 час при  $50^\circ$  [2].

Спектры ПМР снимали для 10%-ных растворов полимеров в  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре на приборе Bruker Spectrospin HX-90 при частоте 90  $\text{Mc}$  или на приборе JNM-C-60 HL при частоте 60  $\text{Mc}$ . Положение линий в спектре определяли по отношению к внутреннему стандарту — тетраметилсилану ( $\delta = 0$  м.д.).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического  
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
14 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

- Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
- Е. Н. Баранцевич, Т. С. Сабурова, А. Е. Калаус, Е. И. Рабинсон, З. Е. Коган, А. П. Троицкий, М. Е. Брескина, Авт. свид. 390111, 1971.
- Ф. К. Критч菲尔д, Анализ функциональных групп в органических соединениях, «Мир», 1965.
- H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer — Verlag, Berlin, 1965, Tab. 29.
- High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog Varian Associates, California, Palo Alto, v. 1, 1962.
- K. C. Ramey, M. W. Hayls, A. G. Altenau, Macromolecules, 7, 795, 1973.
- И. Б. Белов, Э. В. Коваленко, З. Е. Коган, А. Е. Калаус, Авт. свид. 224069, 1967.
- Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. К. Гриценко, Высокомолек. соед., A10, 263, 1968.
- К. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 231.