

УДК 541.64:547(315.2+538.141)

## О РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ

*Е. Ф. Буканова, И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева*

Исследована кинетика реакции гомо-, блок- и статистических сополимеров бутадиена со стиролом с надбензойной кислотой в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству к разнородным блокам, в широком интервале температур и концентраций реагентов. При повышенных температурах обнаружено уменьшение константы скорости эпоксидирования блок-сополимеров с увеличением содержания стирола, что связано с особенностью структуры в растворе.

Стирол-диеновые блок-сополимеры в растворе могут подвергаться внутримолекулярному микрофазовому расслоению [1, 2]. Сегрегация разнородных звеньев в макромолекулярном клубке или их равномерное распределение должны оказывать влияние на кинетические параметры реакций макромолекулы блок-сополимера и создавать отличия от соответствующих реакций гомополимера или статистического сополимера.

Для изучения химических реакций в сополимерах в качестве модельной реакции выбрано взаимодействие с надкислотами, которое не требует введения в систему катализаторов, протекает при низкой температуре без образования побочных продуктов, механизм и кинетика реакции которого хорошо изучены как для олефинов, так и для полимеров [3]. Выбранная реакция не только является удобной моделью для изучения химических превращений ненасыщенных полимеров в разбавленных растворах, но также позволяет модифицировать полимеры с целью повышения их адгезионных свойств [4].

Цель настоящей работы — изучение влияния структуры макромолекулярного клубка бутадиен-стирольных триблок-сополимеров в растворе на кинетические параметры реакции эпоксидирования полибутадиенового компонента надкислотами.

В качестве объектов исследования были выбраны блок-сополимеры (БС) бутадиена со стиролом типа ДСТ и статистические сополимеры разного состава. Моделью полибутадиеновой фазы БС служил полибутадиен СКД(Л), идентичный по микроструктуре полибутадиеновому блоку. Параметры молекулярной структуры исследованных полимеров приведены в табл. 1. Полимеры очищали переосаждением из раствора в бензоле метанолом. Надбензойную кислоту (НБК) синтезировали из перекиси бензоила и метилата натрия по методу Байера и Виллингера, усовершенствованному в работах [3], т. пл. 41°. Кинетику реакции изучали иодометрическим титрованием непрореагировавшей НБК. НБК брали в эквимольном количестве по отношению к содержанию двойных связей полимера.

В ряде кинетических исследований реакции Прилежаева на низкомолекулярных соединениях [5, 6] установлено, что реакция протекает по уравнению второго порядка. В работах [7, 8] показано, что кинетика эпоксидирования полимеров как в растворе, так и в латексе также описывается уравнением второго порядка. На рис. 1 приведены экспериментальные данные по кинетике реакции НБК с ДСТ-50 в бензоле при различных температурах. Зависимость обратной концентрации НБК  $1/c_t$  от

времени реакции  $t$  с ДСТ-50 прямолинейна. Это позволяет считать, что эпоксидирование БС подчиняется уравнению второго порядка [9]. Константу скорости реакции второго порядка определяли по наклону прямой в координатах  $1/c_{t \pm \Delta/2} - t$ . В процессе реакции с НБК изменяется реакционная способность двойных связей полимера [10], поэтому константу скорости рассчитывали до ~40% конверсии.

При эпоксидировании БС бутадиена со стиролом реакция с НБК проходит только в полибутадиеновом блоке. Для сравнения результатов кинетических исследований для сополимеров с различным содержанием стирола реакцию проводили при постоянной концентрации бутадиеновых

Таблица 1

Параметры молекулярной структуры ДСТ, СКС и СКД(Л)

Полимер	Стирол, %	$M_w \cdot 10^{-5}$	Микроструктура, %		
			цис-1,4	транс-1,4	1,2-звенья
ДСТ-25	26,4	0,88	38,4	50,6	11,0
ДСТ-30	31,0	0,89	40,2	48,7	11,0
ДСТ-40	38,0	1,75	43,2	45,7	11,1
ДСТ-50	50,0	0,89	47,0	43,2	9,8
ДСГ-80	74,0	1,14	37,8	50,7	11,7
СКС-18	17,8	—	43,0	45,6	12,0
СКС-30	27,8	—	17,0	75,0	8,0
СКС-80	77,0	—	8,0	74,0	18,0
СКД(Л)	—	2,5	44,0	46,0	10,0

Таблица 2

Константа скорости реакции НБК с СКД(Л) и ДСТ в бензole при различной концентрации раствора

Полимер	$c_p, \text{моль/л}$	$c_p \cdot 10^2, \text{моль/л}$	$k (\text{л/моль}\cdot\text{мин})$ при $T^\circ, \text{C}$		Полимер	$c_p, \text{моль/л}$	$c_p \cdot 10^2, \text{моль/л}$	$k (\text{л/моль}\cdot\text{мин})$ при $T^\circ, \text{C}$	
			25	55				25	55
СКД(Л)	0,95	17,5	0,6	5,04	ДСТ-30	1,0	13,28	0,62	—
	0,75	13,9	0,575	—		0,5	6,64	0,60	—
	0,5	9,25	0,566	—		0,3	3,84	0,615	—
	0,25	4,625	0,583	—		0,157	1,0	0,615	—
	0,054	1,0	0,585	5,0	ДСГ-80	1,0	4,82	0,615	2,8
						0,23	1,115	0,615	2,9

звеньев, т. е. при различной начальной концентрации растворов. Из табл. 2 следует, что константа скорости эпоксидирования гомо- и блок-сополимеров в исследуемых пределах не зависит от концентрации раствора  $c_p$ . Дальнейшие исследования проводили при содержании бутадиеновых звеньев в растворе  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Эпоксидирование БС с различным содержанием стирола проводили в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству как к полибутадиеновому, так и к полистирольным блокам в интервале температур  $13^\circ$ – $55^\circ$ . В качестве растворителей применяли бензол (хороший растворитель для ПС и полибутадиена), циклогексан (хороший растворитель для полибутадиена и  $\theta$ -растворитель для ПС) и диоксан ( $\theta$ -растворитель для полибутадиена и хороший для ПС) [11]. Зависимость константы скорости реакции  $k$  от состава сополимера в различных растворителях и при разной температуре представлена на рис. 2. При температурах  $13$ – $25^\circ$  константа скорости эпоксидирования не зависит от состава сополимера. При повышении температуры наблюдается уменьшение константы ско-

рости реакции с увеличением содержания стирола в ДСТ, наиболее проявляющееся при 55°.

Константа скорости реакции НБК со статистическими сополимерами бутадиена со стиролом несколько выше, чем с СКД(Л), и не зависит от содержания стирола в сополимере (табл. 3).

Температурная зависимость констант скорости эпоксидирования гомо-, блок- и статистических сополимеров бутадиена со стиролом в различных

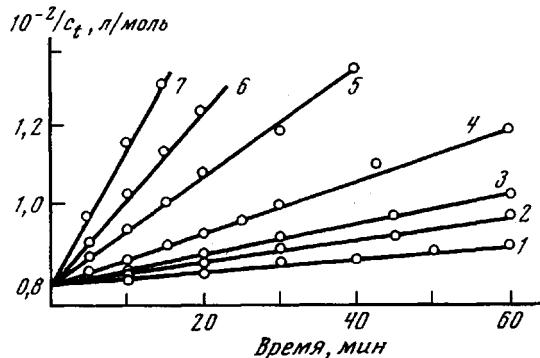


Рис. 1. Аноморфозы кинетических кривых эпоксидирования ДСТ-50 в бензole при 7 (1), 13 (2), 19 (3), 25 (4), 34,5 (5), 45 (6) и 55° (7)

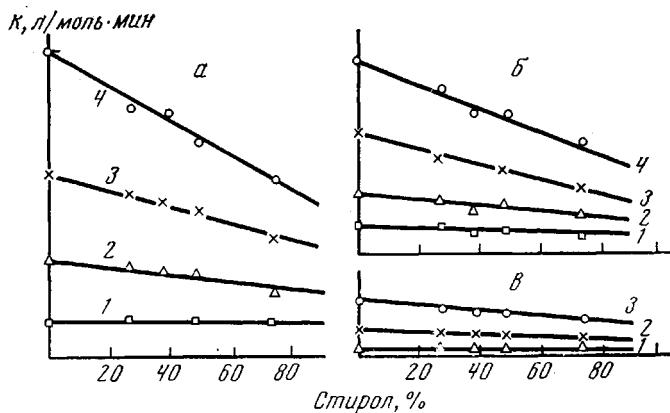


Рис. 2. Зависимость константы скорости эпоксидирования ДСТ от содержания стирола в бензоле (а), циклогексане (б) и диоксане (в) при 25 (1), 34,5 (2), 45 (3) и 55° (4)

растворителях подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3). Значения энергий активации приведены в табл. 4. Кажущаяся константа скорости реакции ненасыщенных полимеров с надкислотами зависит от типа растворителя, в котором протекает реакция. При переходе от хорошего растворителя (бензол) к плохому (диоксан) энергия активации реакции

### Таблица 3

Константы скорости реакции НБК с СКС в бензоле при различной температуре

Полимер	$\kappa (\text{л/моль}\cdot\text{мин})$ при $T^\circ, \text{ С}$				Полимер	$\kappa (\text{л/моль}\cdot\text{мин})$ при $T^\circ, \text{ С}$			
	25	34,5	45	55		25	34,5	45	55
СКД(Л)	0,575	1,6	3,0	5,0	СКС-30	0,69	1,8	3,12	5,4
СКС-18	0,65	1,72	3,15	5,45	СКС-80	0,7	1,78	3,2	5,32

Таблица 4

Кажущаяся энергия активации  $E$  реакции НБК с СКД(Л), ДСТ и СКС в различных растворителях

Полимер	$E$ (ккал/моль) в растворителях			Полимер	$E$ (ккал/моль) в растворителях		
	бензол	циклогексан	диоксан		бензол	циклогексан	диоксан
СКД(Л)	12,8	12,3	21,0	ДСТ-80	11,2	11,2	20,2
ДСТ-25	12,4	11,5	19,7	СКС-18	12,8	-	-
ДСТ-40	12,4	11,5	19,9	СКС-30	12,8	-	-
ДСТ-50	11,5	11,9	20,2	СКС-80	12,8	-	-

СКД(Л) с НБК увеличивается в  $\sim 2$  раза. По-видимому, это связано с тем, что в диоксане молекулы полибутадиена имеют более свернутую конформацию. Отличие констант скорости эпоксидирования блок-сополимеров от аналогичных констант для полибутадиена может быть связано с изменением качества растворителя при повышении температуры реакции.

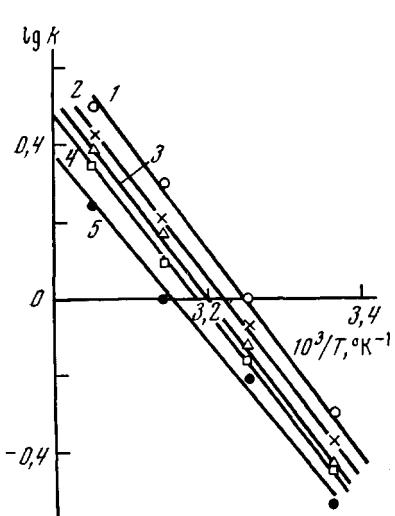


Рис. 3. Зависимости  $\lg k$  от обратной температуры в реакции эпоксидирования ДСТ и СКД(Л) в циклогексане: 1 — СКД(Л), 2 — ДСТ-25, 3 — ДСТ-40, 4 — ДСТ-50, 5 — ДСТ-80

Следовательно, можно предположить, что изменение структуры растворов ПС в исследуемых растворителях не вносит существенного вклада в скорость реакции с НБК.

Уменьшение константы скорости эпоксидирования с увеличением содержания стирола в БС связано, вероятно, с особенностью конформаций макромолекул БС в растворе. Вследствие возможности внутримолекулярного фазового разделения, приводящего к сегрегации цепей, поведение макромолекул сополимера в растворе зависит от качества растворителя и температуры. Ряд авторов [1, 14] показали, что на кривых зависимости  $[\eta]$  от температуры для различных БС наблюдается перегиб, который трактуется как переход от сегрегированной структуры, существующей при низких температурах, к «псевдогауссовой», так как при высоких температурах увеличивается возможность гетероконтактного взаимодействия.

При низкой температуре ( $25^\circ$  и ниже) в растворах ДСТ в зависимости от качества растворителя возможно существование либо структуры с внутримолекулярным микрофазным разделением, либо структуры со смешанной фазой. Расчет числа гетероконтактов в растворах бутадиен-стирольных блок-сополимеров из данных вязкости и светорассеяния показал, что в селективных растворителях наблюдается внутримолекулярная

термодинамическая устойчивость системы [12]. Установлено, что в интервале температур  $15-80^\circ$  для растворов ПС в бензole происходит ухудшение, а для растворов ПС в циклогексане — улучшение термодинамической устойчивости системы [13]. Для растворов полибутадиена и блок-сополимеров в бензole, циклогексане и диоксане при  $13-55^\circ$  не наблюдается ухудшения термодинамического качества растворителя, о чем свидетельствует монотонное увеличение констант скорости эпоксидирования при исследуемых температурах.

Следовательно, можно предположить, что изменение структуры растворов ПС в исследуемых растворителях не вносит существенного вклада в скорость реакции с НБК.

сегрегация блоков, если блок-сополимер обогащен тем компонентом, для которого данный растворитель является плохим. И в том, и в другом случаях длина полибутадиеновых последовательностей достаточно велика, а количество гетероконтактов ограничено, и реакция с НБК протекает с такой же скоростью, как в гомополимере. При повышенной температуре макромолекулы ДСТ принимают форму «псевдогауссова» клубка с последовательностями однородных звеньев, длина которых больше, чем в статистических сополимерах. Вследствие теплового движения, вероятно, происходит стерическое экранирование полибутадиеновых блоков полистирольными и уменьшение доступности двойных связей бутадиенового блока для атаки надкислотой. Поэтому с увеличением содержания стирола в образцах ДСТ скорость реакции БС с НБК уменьшается. Угол наклона зависимости константы скорости эпоксидирования от состава ДСТ увеличивается при возрастании температуры реакции, что связано с увеличением количества гетероконтактов (рис. 2).

Макромолекулы статистических сополимеров имеют в растворе форму гауссова клубка, однако в силу статистического распределения мономерных звеньев эффект стерического экранирования бутадиеновых звеньев стирольными в данном случае невелик. Скорость реакции НБК со статистическими сополимерами близка к скорости эпоксидирования СКД (Л) и не зависит от содержания стирола в образцах. Незначительное увеличение константы скорости по сравнению с гомополимерами можно объяснить влиянием фенильного радикала, который, находясь при двойной связи, ускоряет реакцию [3].

Таким образом, структура макромолекулярного клубка триблок-сополимера бутадиена со стиролом, зависящая от температуры и качества растворителя, является одним из факторов, влияющих на реакционноспособность макромолекулы в растворе.

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

Поступила в редакцию  
27 XI 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Urwin, M. Girolamo, Makromolek. Chem., 150, 179, 1971; M. Girolamo, J. R. Urwin, Европ. Polymer J., 8, 1159, 1972.
2. И. А. Тугорский, Е. Ф. Буканова, Э. Г. Бойкачева, Л. В. Ершова, Труды МИХТ, 1975, т. V, вып. II, стр. 123.
3. Е. Н. Прилежаева, Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление, «Наука», 1974.
4. Ф. Гринспен, Монография «Химические реакции полимеров», под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, стр. 140.
5. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1955, 1525.
6. Н. И. Балов, Э. А. Блюмберг, Т. В. Филиппова, Кинетика и катализ, 8, 760, 1967.
7. Б. А. Догадкин, И. А. Тугорский, И. Д. Ходжаева, Коллоидн. ж., 32, 315, 1970.
8. П. Т. Полузятов, Т. В. Гонсовская, Ф. Г. Пономарев, Ю. К. Гусев, Высокомолек. соед., A15, 606, 1973.
9. W. Scheele, Kautschuk und Gummi, 18, 138, 1965.
10. И. А. Тугорский, И. Д. Ходжаева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A16, 157, 1974.
11. L. A. Utracki, R. Simha, L. J. Fettess, J. Polymer Sci., 6, A-2, 2051, 1968.
12. А. А. Тагер, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1974, вып. 1, 109.
13. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Есина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964; А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
14. A. Dondos, J. Polymer Sci., B9, 871, 1971; A. Dondos, Makromolek. Chem., 147, 123, 1971.