

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ЭПОКСИ-*цис*-БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА**

**Туров Б.С., Кошелев Н.А., Шапиро Ю.Е.,
Мусабеков Ю.Ю., Быкова В.Н., Антонов Э.Л.**

Одним из направлений получения эпоксиолигомеров, применяемых в качестве покрытий, клеев и заливочных композиций различного назначения, является эпоксидирование жидких каучуков органическими гидроперекисями.

Ранее нами было показано [1, 2], что эпоксидированием низкомолекулярного *цис*-бутадиенового каучука гидроперекисями изопропилбензола и *трет*-бутила удается ввести в полимерную цепь эпоксигруппы в количестве до 23 вес.% с выходом эпоксидного кислорода 75–90 мол.% при

Таблица 1
Характеристика низкомолекулярного эпокси-*цис*-бутадиенового каучука

Содержание ЭГ, вес.%	Непредельность, %	Содержание звеньев, %			\bar{M}_n (эбуллиоскопический)	T_c
		1,2	1,4-транс-	1,4-цис-		
0	95	1,2	29,0	64,8	1670 *	ниже –95
5	85	1,4	24,0	59,6	—	ниже –95
10	78	1,3	23,8	53,0	1680	–88
15	70	1,8	20,2	48,0	1760	–77
19	62	2,0	19,2	40,6	1820	–66
23	54	2,6	15,7	35,3	1980	–54

* $\bar{M}_w : \bar{M}_n = 2,5$.

практически полной конверсии гидроперекиси. В настоящем сообщении приведены результаты изучения структуры и некоторых свойств низкомолекулярного эпокси-*цис*-полибутадиена в зависимости от содержания в полимерной цепи эпоксигрупп.

Образцы эпокси-*цис*-бутадиенового олигомера синтезировали и анализировали по методикам, описанным в работе [2]. Микроструктуру бутадиеновых звеньев в полимере исследовали методом ИК-спектроскопии в растворе CCl_4 ; динамическую вязкость олигомера — на реовискосметре Гепплера. Молекулярную массу образцов эпоксиполибутадиена определяли на эбуллиографе ЭП-68 в растворе в толуоле; концентрация полимера 50–60 вес.%. Прибор калибровали по азобензолу.

ММР исходного низкомолекулярного *цис*-полибутадиена определяли на гель-хроматографе «Waters-200» на колонках со стирологелем пористостью 700–2000; 2000–5000; $5 \cdot 10^3$ – $1,5 \cdot 10^4$ Å. Растворителем служил хлороформ; скорость элюирования 1 мл/мин, рабочая температура 30°, концентрация образцов 0,005 г/дл. Температуру стеклования определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1B «Perkin Elmer» в токе азота со скоростью сканирования 16 и 8 град/мин при чувствительности прибора 8 мкАл. Образцы охлаждали жидким азотом до температуры –100°. Оценку распределения бутадиеновых и эпоксидированных звеньев в полимерной цепи проводили методом спектроскопии ЯМР¹Н. Спектры ЯМР¹Н записывали на спектрометре «Tesla BS-487C». Образцы исследовали в виде 10%-ных растворов в CCl_4 . Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан.

В табл. 1 и на рис. 1 представлены данные, характеризующие исходный низкомолекулярный *цис*-полибутадиен и эпокси-*цис*-бутадиеновый олигомер с различным содержанием эпоксигрупп. Обращает на себя внимание резкое увеличение динамической вязкости олигомера при повышении количества эпоксигрупп более 15 вес.% (рис. 1). Можно было бы

предположить, что одной из причин этого является более активное вовлечение в процесс *транс*-звеньев при высоких степенях эпоксидирования.

Как известно [3], эпоксидированный *транс*-полибутадиен обладает большей динамической вязкостью, чем эпокси-*цис*-полибутадиен. Однако представляется маловероятным, что образование эпокси-*транс*-звеньев в количествах 4–8% (табл. 1) может оказывать столь существенное влияние на динамическую вязкость эпоксидированного полибутадиена. Вместе с тем причиной резкого возрастания вязкости может служить появление блоков эпокси-звеньев, поникающих фрагментарную подвижность цепи полимера.

Нами изучен характер распределения бутадиеновых звеньев в эпоксидированном олигомере, содержащем 10, 15 и 23 вес.% эпоксигрупп. На рис. 2 приведен спектр ЯМР¹Н эпоксидиро-

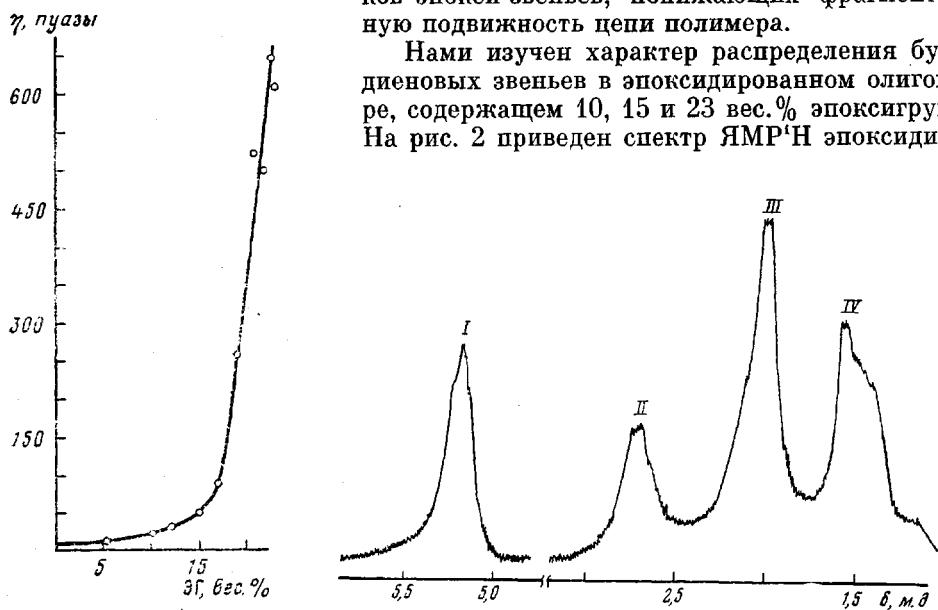
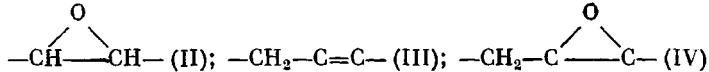


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость динамической вязкости при 20° низкомолекулярного эпокси-*цис*-бутадиенового каучука от содержания эпоксигрупп (ЭГ)

Рис. 2. Спектр ЯМР¹Н эпоксидированного *цис*-бутадиенового каучука, содержащего 10 вес.% ЭГ. Сигналы протонов групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ (I);



ванного низкомолекулярного *цис*-бутадиенового каучука, содержащего 10 вес.% эпоксигрупп. Как видно из рис. 2, в спектре невозможно выделить сигналы различных триадных композиций, что объясняется близкими значениями химических сдвигов сигналов их протонов, а также значительной шириной сигналов, обусловленной низкой фрагментарной подвижностью молекул полимера [4]. Картина резко меняется при введении в образец парамагнитного сдвигающего реагента (ПСР), которым служил *трикс*-(1,1,1,2,2,3,3)-гептафтор-7,7-октандионат европия – Eu(fod)₃ (рис. 3).

Наибольший интерес представляет поведение сигнала от протонов при двойной связи. С ростом концентрации Eu(fod)₃ наблюдается смещение этого сигнала в слабое поле,искажение симметрии, а при мольном соотношении Eu(fod)₃:субстрат=0,7 становятся заметными три компоненты на общем контуре сигнала. В соответствии с триадной теорией [5] эти компоненты были отнесены к триадам БББ, ББЭ, ЭБЭ, где Б и Э – соответственно неэпоксидированное и эпоксидированное звенья бутадиена в полимерной молекуле. Разделение контура сигнала на три лоренцовы со-

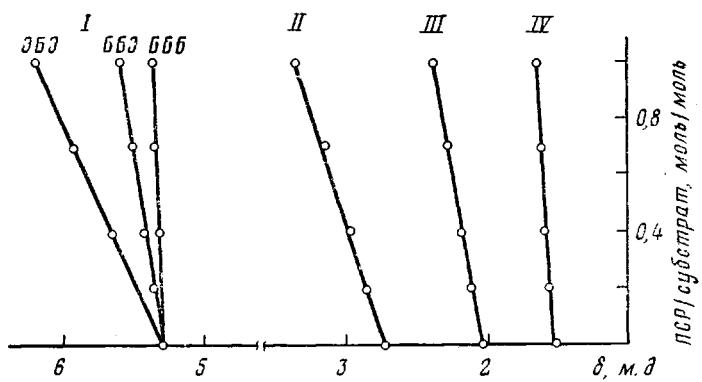


Рис. 3. Зависимость химических сдвигов от мольного соотношения $\text{Eu}(\text{fod})_3$: субстрат для сигналов в спектре ЯМР ^1H эпоксидированного *цис*-бутадиенового каучука: сигналы протонов групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ (I); $-\text{CH}-\text{CH}-$ (II), $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$ (III); $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ (IV)



ставляющие с последующим измерением их интегральной интенсивности позволяет получить количественную информацию о содержании бутадиеновых триад в рассматриваемых полимерах.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по содержанию триадных комбинаций в изученных олигомерах в сравнении с теоретически рассчитанными значениями при чисто случайному распределению звеньев (статистика Бернулли). Из табл. 2 видно, что при содержании эпокси-групп в количестве 10–15 вес. % наблюдается вполне удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетом, что свидетельствует о

Таблица 2

Содержание бутадиеновых триад в низкомолекулярном
эпокси-*цис*-бутадиеновом каучуке

Содержание ЭГ в каучуке, вес. %	Расчет по статистике Бернулли			Данные эксперимента		
	ЭБЭ	ББЭ	ВВБ	ЭБЭ	ББЭ	ВВБ
10	0,026	0,269	0,706	0,105	0,247	0,648
15	0,062	0,375	0,562	0,097	0,325	0,578
23	0,160	0,480	0,360	0,146	0,229	0,625

хаотическом распределении эпоксидированных звеньев вдоль цепи. Увеличение степени эпоксидирования (содержание эпоксигрупп 23 вес. %) приводит к резкому нарушению этого соответствия. Значительно более высокое содержание блочных бутадиеновых триад БББ (0,625) по сравнению с рассчитанным значением (0,360) непосредственно свидетельствует о блочном характере эпоксидирования.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наибольший вклад в увеличение динамической вязкости низкомолекулярного эпокси-*цис*-бутадиенового каучука вносят, по-видимому, блоки эпоксидированных звеньев, образующиеся при высоких степенях эпоксидирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Кошель, Б. С. Туров, Б. Ф. Уставщиков, Н. Н. Смургина, В сб. Основной органический синтез и нефтехимия, вып. 4, Ярославский политехн. ин-т, 1975, стр. 34.
2. Н. А. Кошель, Б. С. Туров, В. В. Попова, Б. Ф. Уставщиков, Т. П. Никитина, Ю. Ю. Мусабеков, В сб. Промышленность СК, ЦНИИТЭНефтехим, 1976, № 12, стр. 16.
3. W. Dittmann, K. Hartmann, Chem. Z., 95, 684, 1971.
4. Ф. А. Боец, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977, стр. 234.
5. Ю. Е. Шапиро, Н. П. Дозорова, Б. С. Туров, О. К. Швецов, Ж. аналит. химии, 33, 393, 1978.

УДК 541.64:547.344

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-(1'-о-КАРБОРАНИЛ)СТИРОЛА

Коршак В. В., Сосин С. Л., Захаркин Л. И.,
Ковредов А. И., Алексеева В. П., Антипова Б. А.,
Шаугумбекова Ж. С.

При полимеризации карборансодержащих винильных мономеров проявляются, как известно [1], пространственные затруднения за счет объемистых карборановых группировок. Кроме того, происходит понижение электронной плотности у винильных групп под влиянием сильно электроотрицательных карборановых ядер. Поэтому винильные карборансодержащие мономеры полимеризуются тем хуже, чем ближе находится винильная группа к карборановому ядру. Так, например, винил-, изопропенил-, аллилкарборан заполимеризовать в присутствии радикальных инициаторов не удалось [2].

Винилкарборан, в котором сильнее оказывается электроноакцепторное влияние карборанового ядра на винильную группу, не полимеризуется по катионному механизму [2, 3], но полимеризуется по анионному — с фениллитием [3, 4].

В противоположность винилкарборану изопропенил- и аллилкарборан, в которых электроноакцепторное влияние карборанового ядра на электронную плотность винильной группы оказывается слабее, проявляют способность к полимеризации в присутствии катионного катализатора (AlCl_3), но не полимеризуются по анионному механизму с $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ [3, 4]. Кроме того, из винил- и изопропенилкарборана были получены полимерные продукты в жестких условиях радиационной полимеризации [5], а из карборанилметилметакрилата полимеры получены в присутствии радикальных инициаторов [3, 5].

Цель настоящей работы — исследование способности к полимеризации 4-(1'-о-карборанил)стирола, впервые полученного тремя из авторов, и со-поставление полученных данных с приведенными выше для карборансодержащих мономеров, близких по строению, а также с самим стиролом. 4-(1'-о-карборанил)стирол (КС) представляет собой белый кристаллический продукт с т.пл. 104–105°. В ИК-спектре исходного КС имеются полосы поглощения, характерные для группы $\text{CH}=\text{CH}_2$ (1630, 915 и 985 см^{-1}), для *n*-замещенного бензольного кольца (840 cm^{-1}), для карборанового ядра (2600 cm^{-1}) и СН-связи в карборановом ядре — (3085 cm^{-1}). Данные элементного анализа для КС ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{B}_{10}$). Вычислено, %: С 48,75; Н 7,37; В 43,88. Найдено, %: С 48,54; 48,61; Н 7,72; 7,46; В 43,82; 43,97. Полимеризацию КС проводили по катионному, анионному и радикально-му механизмам, а также термически (таблица).