

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 7

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(64+515):542.944

© 1990 г. С. Б. Сальников, И. Г. Фальков,
В. Л. Цайлингольд, В. Н. Травина, О. П. Яблонский

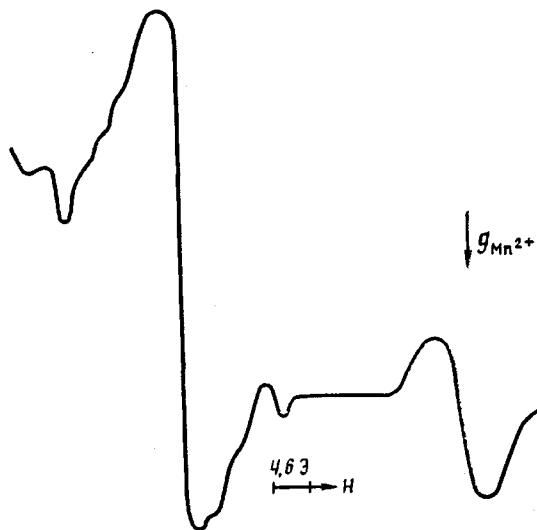
ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ БРОМИРОВАНИЯ БУТИЛКАУЧУКА

Методом ЭПР исследована система раствор бутилкаучука в изооктане — бром при 77 К. Зарегистрирован практически изотропный сигнал с $g=2,002$ и $\Delta H=20,3$ э, отнесенный к бромалкильному радикалу — промежуточному продукту взаимодействия брома с двойной связью изопренильного звена сополимера.

При взаимодействии брома с изопренильным звеном бутилкаучука (БК) в неполярной среде образуются четыре бромсодержащих фрагмента [1, 2], что трудно интерпретировать с позиций одного ионного механизма данной реакции [3, 4]. С целью проверки предположений о наличии конкурирующих направлений превращения молекулярного комплекса брома с олефиновой структурой сополимера методом ЭПР была исследована система раствор БК в изооктане — бром.

БК с непредельностью 2,0 мол. % и $M_n=4,2 \cdot 10^5$ дважды переосаждали из осветленной части его растворов в *n*-гексане, высушивали до постоянного веса и растворяли в изооктане (ГОСТ 12433-83), который предварительно гидрировали на палладиевом катализаторе до отсутствия непредельных примесей. Ампулы с 10%-ным раствором БК в изооктане и чистым растворителем последовательно вакуумировали в течение 0,5 ч при остаточном давлении 1 и 0,25 Па, после чего проводили намораживание 3 мл изооктана на раствор полимера при 77 К. Предварительно перегнанный бром (ГОСТ 4109-79, х. ч.) вакуумировали в третьей ампуле при 0,25 Па и 77 К, отогревали до 293 К и намораживали третьим слоем в ампулу с раствором БК и изооктаном при 77 К, которую затем отсоединяли от вакуумной установки и в кварцевом сосуде Дьюара помещали в резонатор спектрометра. ЭПР-спектры снимали на приборе РЭ-1306 при частоте СВЧ-излучения 9,55 ГГц. В качестве внешнего эталона использовали Mn^{2+} в MgO , четвертая компонента спектра которого имеет значение $g=1,9810$. Аналогичным образом исследовали контрольную смесь изооктан (без полимера) — бром.

При 77 К спектры ЭПР в исходной системе не регистрируются, но после ее отогревания до 120–130 К и последующего охлаждения до 77 К в спектре появляется практически изотропный сигнал с $g=2,002$, $\Delta H=20,3$ э (рисунок), который принадлежит радикальной частице. Участие радикалов в реакции не вызывает сомнений, так как концентрация парамагнитных центров в течение 3 мин снижалась в 2,5–3 раза по сравнению с начальной (10^{18} спин/г). В контрольной смеси спектры ЭПР не регистрируются.



Спектр ЭПР, зарегистрированный в системе раствор БК в изооктане – бром при 77 К

Таким образом, впервые получены прямые экспериментальные доказательства участия радикалов в реакции бромирования БК. При этом малая собственная ширина линии ЭПР и отсутствие тонкой структуры (или ее очень плохое разрешение) с малой константой СГС 3–5 Э позволяют отнести сигнал не к атому брома, а к бромалкильному радикалу — промежуточному продукту взаимодействия брома с двойной связью изопренильного звена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu C. Y., Watson K. N., Vukov R. // Rubber Chem. and Technol. 1987. V. 60. № 4. P. 636.
2. Сальников С. Б., Волынец В. В., Цайлингольд В. Л., Яблонский О. П. // Каучук и резина. 1989. № 4. С. 10.
3. Van Tongerloo A., Vukov R. // Intern. Rubber Conf. Venice, 1979. P. 70.
4. Vukov R. // Rubber Chem. and Technol. 1984. V. 57. № 2. P. 275.

Научно-производственное
объединение «Ярснитез»

Поступило в редакцию
17.01.90