

УДК 541.64:542.95

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2005 г. Т. В. Гайнуллина*, М. А. Каюмова*, О. С. Куковинец*, Н. Н. Сигаева**, Р. Р. Муслюхов**, В. Н. Забористов***, М. И. Абдуллин*

*Башкирский государственный университет
450014 Уфа, ул. Мингажева, 100

**Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, Пр. Октября, 71

***Открытое акционерное общество “Ефремовский завод синтетического каучука”
301840 Ефремов Тульской обл., ул. Строителей, 2

Поступила в редакцию 27.09.2004 г.

Принята в печать 21.04.2005 г.

Изучена возможность эпоксидирования синдиотактического 1,2-полибутидина и некоторые физико-химические свойства эпоксипроизводных полидиена. Установлено, что эффективным эпоксидирующим агентом по винильным связям макромолекул синдиотактического 1,2-полибутидина является *трет*-бутилгидропероксид в присутствии гексакарбонила молибдена. При эпоксидировании полимера надуксусной кислотой превращениям подвергаются преимущественно двойные *цис*-углерод-углеродные связи 1,4-звеньев полибутидина. В результате эпоксидирования снижается термическая устойчивость полимера, причем температура начала его разложения обратно пропорциональна степени функционализации.

Свойства полимеров в значительной степени определяются химической природой заместителя в основной полимерной цепи, варьировать которую удобно модификацией по реакционноспособным группам макроцепей. Большой интерес представляют высокомолекулярные соединения, содержащие в заместителе оксирановое кольцо. Имеются сведения, что композиции с их участием могут использоваться в качестве герметиков, пенообразователей с хорошей адгезией к разнообразным материалам [1]. В работах [2–4] отмечается высокая клеющая способность подобного рода полимеров с сохранением эластичности в течение продолжительного времени и возможность перевода композиций в прозрачное состояние.

Эпоксидирование высокомолекулярных соединений по двойным углерод-углеродным связям может быть осуществлено путем взаимодействия с надуксусной кислотой [5], диметилдиоксираном [6] либо *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии борида молибдена [7].

E-mail: PMSV@bsu.bashedu.ru (Куковинец Ольга Сергеевна).

Перспективным для модификации полимером является синдиотактический 1,2-ПБ, содержащий чередующиеся винильные группы. В настоящей работе рассмотрены подходы к синтезу его эпокси производных. Исходный объект для модификации – синдиотактический 1,2-ПБ с вязкостью по Муни 30, полученный в опытных условиях в Открытом акционерном обществе “Ефремовский завод синтетического каучука”, и имеющий следующие характеристики: температура текучести $T_g = 105^\circ\text{C}$, температура стеклования $T_c = -15^\circ\text{C}$, $M_n = 71.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.8$ (M_n и M_w/M_n определены методом ГПХ), степень кристалличности полимера 30%, содержание 1,2-звеньев 84%, 1,4-звеньев – 16%.

Введение эпоксигрупп в полимер осуществляли двумя методами: по Прилежаеву [8] действием надуксусной кислоты, полученной *in situ*, или взаимодействием *трет*-бутилгидропероксида с синдиотактическим 1,2-ПБ в присутствии гексакарбонила молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) в бензоле при 20°C [9].

Спектры ЯМР синтезированных полимерных продуктов регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей частотой 300 (^1H) и 75.46 МГц (^{13}C). Спектры эпоксидированных образцов синдио-

тактического 1,2-ПБ анализировали методом двумерной гетероядерной корреляционной спектроскопии COSY-(C, H); использовали 5%-ные растворы в CDCl_3 , внутренний стандарт — тетраметилсилан. Спектры записывали при температуре 60°C.

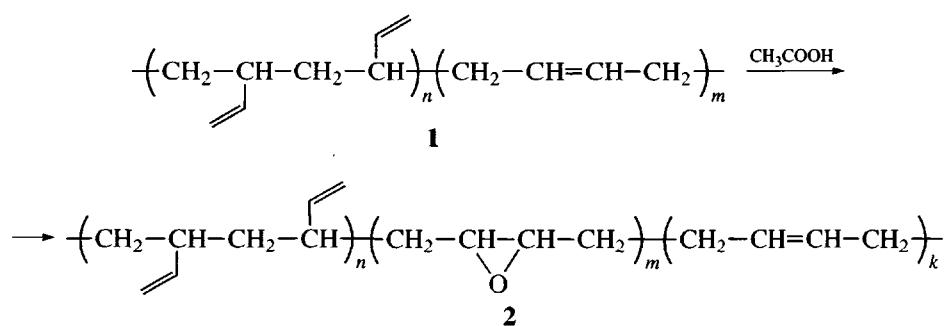
Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов исходного и модифицированного полимеров в хлороформе измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Значения $[\eta]$ получали двойной экстраполяцией $[\eta_{\text{уд}}/c]$ и $[\ln \eta_{\text{отн}}/c]$ к $c \rightarrow 0$, где $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость, c — концентрация раствора (г/дл) и $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость [10].

M_w , значения второго вироального коэффициента A_2 и среднеквадратичного размера макромолекулярных клубков (\bar{R}^2) $^{1/2}$ рассчитывали, исходя из результатов измерения светорассеяния растворов полимеров [11]. Динамический ТГА проводили с использованием дериватографа Q-1000 фирмы МОМ. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца — 100 мг, атмосфера — воздух.

Изучение эпоксидирования синдиотактического 1,2-ПБ надуксусной кислотой, полученной *in situ* из уксусной кислоты и пероксида водорода [5], показало, что модификация полидиена таким способом позволяет получить полимерный продукт с содержанием эпоксигрупп не выше 4–5% от общего количества связей $>\text{C}=\text{C}<$ в макроцепях (найдено с помощью элементного и функционального анализа на содержание эпоксигрупп). Увеличение концентрации эпоксидирующего агента в реакционной системе от 5 до 25% практически не изменяет степень эпоксидирования, причем повышение концентрации надуксусной кислоты и увеличение температуры приводит лишь к сшивке макроцепей и значительному ухудшению растворимости полимера. Низкая степень эпоксидирования, очевидно, обусловлена недостаточной для реакции нуклеофильностью винильной двойной связи.

Для доказательства выдвинутого предположения анализировали микроструктуру синдиотактического 1,2-ПБ и его эпоксидированных надуксусной кислотой производных методами спектроскопии ЯМР ^{13}C . В спектрах ЯМР ^{13}C с широкополосной развязкой по протонам и ЯМР ^1H исходного синдиотактического 1,2-ПБ, включающего 1,2-звенья (*V*), а также *транс* (*T*) и *цис* (*C*) 1,4-звенья, сигналы атомов 1,2-звеньев состоят из нескольких пиков, которые связаны конфигурационным различием *V*-звеньев в блоках, а также различием в распределении последовательностей *V*-, *T*-, *C*-звеньев в цепи полимера. В составе 1,4-звеньев исходного полибутадиена, общее содержание которых составляет 16% (по данным ЯМР ^1H), преобладают фрагменты с включением единичных 1,4-*цис*-звеньев в триадах *V*—*C*—*V*, которым в углеродном спектре соответствуют тройные сигналы 33.36 и 25.01 м.д. групп CH_2 и дублеты при 127.61 и 130.67 м.д. атомов двойной связи [12–15]. В полимерной цепи присутствуют также микроблоки стереоизомерных 1,4-звеньев в различных сочетаниях; на это указывает ряд характеристических тройных сигналов 27.57, 27.43, 27.35 м.д. групп CH_2 *цис*-звеньев и тройные сигналы 32.72, 31.99 м.д., соответствующих группам CH_2 *транс*-звеньев, а также ряд дублетных сигналов олефиновых атомов 1,4-звеньев в области 127.8–130.3 м.д.

В спектрах ЯМР ^1H эпоксидированных по Прилежаеву образцов синдиотактического 1,2-ПБ не обнаружено сигналов протонов, связанных с атомами углерода эпоксидных групп 1,2-звеньев. Наличие сигналов слабой интенсивности протонов, связанных с атомами углерода эпоксидных групп 1,4-звеньев, позволяет заключить, что эпоксидирование синдиотактического 1,2-ПБ надуксусной кислотой протекает по двойным углерод-углеродным связям основной цепи, т.е. по 1,4-звеньям согласно следующей схеме:



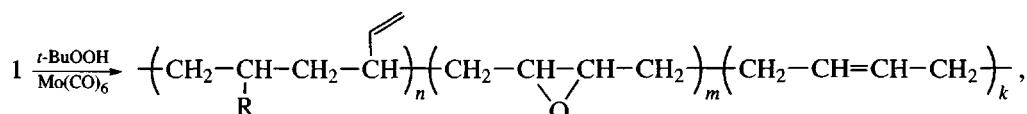
Иная картина наблюдается при использовании в качестве эпоксидающего агента *трет*-бутилгидропероксида в присутствии гексакарбонила молибдена. В данном случае имеет место последовательное увеличение содержания оксированых колец в макромолекулах по мере роста концентрации гидропероксида в реакционной смеси, что следует из данных элементного анализа модифицированных образцов. Отметим, что реальная степень функционализации в 2 раза ниже теоретической. Это означает, что при введении эпоксидающего агента в расчете на 5% от имеющихся в полимере двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в реакцию вовлекаются – 2.3%, в расчете на 10, 15, 20 и 25% – соответственно 5, 7.4, 9.9 и 12.3%.

В спектрах ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H эпоксидированных *трет*-бутилгидропероксидом образцов синдиотактического 1,2-ПБ имеются несколько групп сигналов, соответствующих эпоксидным группам в составе макроцепей: триплетный – 57.19 м.д. и дублетные – 56.88 и 56.36 м.д. эпоксидной группы боковой цепи; дублетные – 55.89 и 55.65 м.д., соответствующие эпоксидному кольцу в основной цепи полимера. Различие хим. сдвигов

сигналов атомов углерода эпоксидных групп в спектрах с широкополосной развязкой по протонам связано с конфигурационным и структурным различием полимерной цепи. Большие величины констант спин-спинового взаимодействия ($^1\text{J}^{13}\text{C}-^1\text{H}$) триплетных сигналов групп CH_2 и двух групп CH : 172, 174 и 168 Гц отвечают значениям для эпоксигрупп.

В спектрах ЯМР ^1H эпоксидированного *трет*-бутилгидропероксидом синдиотактического 1,2-ПБ имеется группа неразрешенных сигналов в типичной для протонов эпоксигрупп полосе 2.7–2.9 м.д., которые в спектрах COSY-(C, H) имеют кросс-пики взаимодействия с сигналами при 55.5–57.2 м.д., соответствующие атомам углерода эпоксидных групп в спектрах ЯМР ^{13}C ; это подтверждает образование эпоксигрупп по винильным группам и основной цепи синдиотактического 1,2-ПБ.

Таким образом, эпоксидирование синдиотактического 1,2-ПБ *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ протекает по углерод-углеродным двойным связям боковой и основной цепи бутадиена по схеме



где $\text{R} = -\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ или $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Сравнительный анализ спектров ЯМР ^{13}C исходного и эпоксидированного *трет*-бутилгидропероксидом синдиотактического 1,2-ПБ показывает, что в спектрах эпоксидированного полидиена снижены интенсивности сигналов атомов двойных связей $\text{C}=\text{C}$ *цис*-1,4-звеньев в триадных сочетаниях CCC, CCT, а также сигналов метиленовых групп 1,4-*цис*-звеньев 27.35, 27.43 и 27.56 м.д. Из этого следует, что эпоксидирование связей $\text{C}=\text{C}$ в основной цепи происходит главным образом по двойным связям в *цис*-изомерных звеньях. Интегральные интенсивности сигналов атомов углерода 1,4-звеньев в сочетаниях V-C-V в спектрах исходного и эпоксидированного синдиотактического 1,2-ПБ остаются без изменений. Таким образом, эпоксигруппы образуются только в *цис*-звеньях, расположенных в составе мик-

роблоков 1,4-полимеризации бутадиена, тогда как двойные углерод-углеродные связи изолированных 1,4-*цис*-звеньев в реакцию эпоксидирования практически не вступают. Последнее, вероятно, обусловлено пространственными ограничениями процесса за счет боковых заместителей вицинальных винильных групп, формирующихся при 1,2-полимеризации диена.

Сравнительный анализ спектров ЯМР эпоксидированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ с использованием надуксусной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида показал, что в одинаковых условиях последний более эффективен как эпоксидающий агент. Надуксусная кислота недостаточно реакционноспособна для эпоксидирования неактивированной боковой винильной группы и, как следствие, эпоксидированию подвергаются лишь двойные связи $\text{C}=\text{C}$, содержащиеся в основной цепи полидиена. В случае эпоксидирова-

Молекулярные характеристики синдиотактического 1,2-ПБ, эпоксидированного *трет*-бутилгидропероксидом

Степень эпоксидирования, %	$[\eta]$, дл/г	$M_w \times 10^{-5}$	$(\bar{R}^2)^{1/2} \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$
0	1.48	3.4	0.9	0.80
2.5 ± 0.5	1.47	4.5	0.7	0.50
7.5 ± 0.5	1.52	8.0	0.8	0.30
12.5 ± 0.5	1.57	8.6	1.0	0.20
17.5 ± 0.5	1.59	13.0	1.8	0.15

ния *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ формируются эпоксигруппы на винильных связях $>\text{C}=\text{C}<$ в основной цепи макромолекул.

Для синдиотактического 1,2-ПБ с различной степенью эпоксидирования макромолекул *трет*-бутилгидропероксидом определены характеристические вязкости растворов в CCl_4 . Из экспериментальных результатов, суммированных в таблице и на рис. 1, следует, что $[\eta]$ линейно возрастает с повышением степени эпоксидирования полимера.

Увеличение характеристической вязкости модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ по

сравнению с исходным полимером может быть обусловлено двумя факторами – ростом термодинамического сродства полимера к растворителю за счет введенных в состав макромолекул эпоксидных групп или повышением средней ММ полимерного продукта. Как следует из экспериментальных результатов, величина M_w , найденная методом светорассеяния, монотонно возрастает с увеличением степени эпоксидирования полидиена (рис. 1, таблица). Кроме того, повышение содержания оксирановых колец в макроцепях полидиена сопровождается уменьшением значений второго вириального коэффициента A_2 , что

должно приводить к уменьшению $(\bar{R}^2)^{1/2}$. В случае эпоксидирования синдиотактического 1,2-ПБ *трет*-бутилгидропероксидом уменьшение $(\bar{R}^2)^{1/2}$ имеет место, когда степень эпоксидирования относительно невелика (до ~7%), что связано с ухудшением термодинамического сродства полимера к растворителю при введении в него эпоксидных групп (таблица). Однако увеличение содержания эпоксигрупп в полимере (по крайней мере до 10–20%) сопровождается дальнейшим уменьшением величины второго вириального коэффициента и, напротив, ростом размеров клубков макромолекул. Указанное противоречие, очевидно, является лишь кажущимся и обусловлено конкуренцией двух противоположно действующих факторов – уменьшением $(\bar{R}^2)^{1/2}$ за счет ухудшения сродства к растворителю модифицированного полимера (характеризуется уменьшением коэффициента A_2), с одной стороны, и увеличением $(\bar{R}^2)^{1/2}$ (при снижении величины параметра A_2) за счет образования разветвлений между макромолекулами в процессе эпоксидирования синдиотактического 1,2-ПБ, с другой. При низкой степени эпоксидирования доминирует первый фактор, но при более глубоких степенях модификации преобладающее значение приобретает второй фактор.

Изменение средней ММ синдиотактического 1,2-ПБ с увеличением концентрации *трет*-бутилгидропероксида в реакционной смеси и, как следствие, степени эпоксидирования полимера, по-видимому, обусловлено побочными реакциями с участием пероксидных радикалов, приводящими к разветвлению макроцепей:

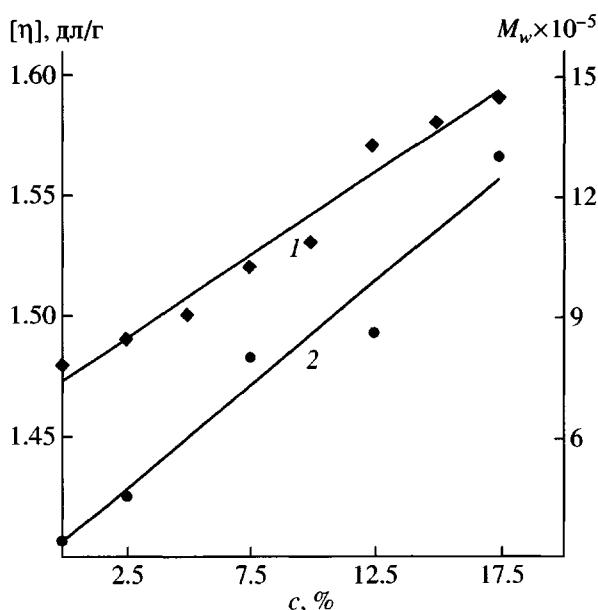
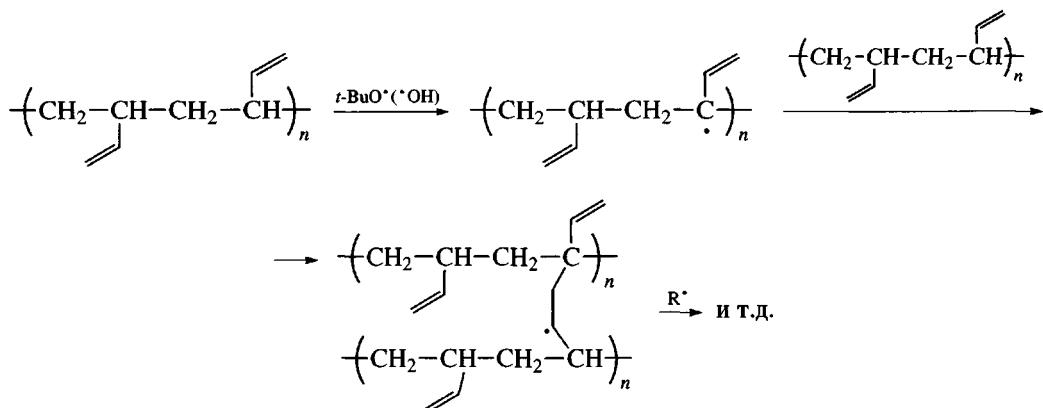
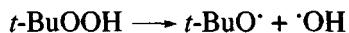


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1) модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ в CCl_4 при 25°C и M_w (2) от содержания эпоксидных групп в полимере c .



Изменение химической природы полимера при модификации может заметно отражаться на его термической стабильности. Из рис. 2 видно, что введение даже незначительного (порядка 2.5%) количества эпоксигрупп в макромолекулы синдиотактического 1,2-ПБ сопровождается снижением температуры начала разложения полимера. Дальнейшее увеличение содержания эпоксигрупп (до 17–18%) приводит к тому, что температура начала разложения полимера падает до ~350°C по сравнению с 415°C для исходного синдиотактического 1,2-ПБ.

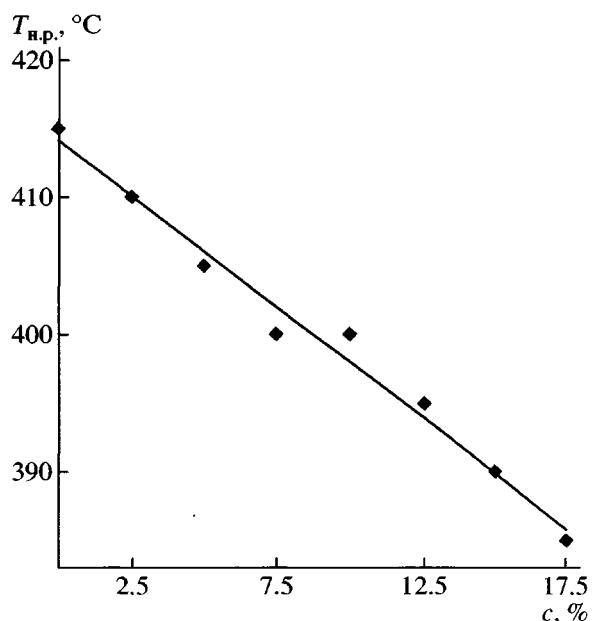


Рис. 2. Влияние содержания эпоксидных групп в полимере с на температуру начала разложения $T_{n.p.}$ модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ.

Таким образом, эпоксидирование макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ по двойным связям >C=C< сопровождается снижением термической устойчивости полимера, при этом температура начала разложения обратно пропорциональна степени функционализации полидиена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 6515094 USA. 2003.
2. Пат. 58-25324 Япония. 1983 // РЖХим. 1984. 8Т1393П.
3. Пат. 57-12037 Япония. 1982 // РЖХим. 1983. 18Т142П.
4. Petti Z., Mormile P., Abbatge M., Musto P., Rogosta G., Blan W.J. // J. Mod. Opt. 2000. V. 47. № 4. P. 581.
5. Osamu H., Tooru T., Hideo K., Haruo U. // Kobunshi ronbunshu. 1980. V. 37. № 3. P. 195.
6. Hubbard K. Lise, Finch James A., Darling Graham D. // React. and Funct. Polym. 1999. V. 42. № 3. P. 279.
7. Трач Ю.Б. // Вопросы химии и хим. технологии. 2003. № 6. С. 55, 204, 216.
8. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976.
9. Толстиков Г.А., Одноков В.Н., Куковинец О.С., Циглинцева Е.Ю., Серебряков Э.П. А. с. 1584325. СССР. (Не подлежит публикации в открытой печати).
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.

12. Clague A.D.H., Broekhoven J.A.M., Blaauw L.P. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 3. P. 348.
13. Elgert K.-F., Quack G., Stutzer B. // Polymer. 1974. V. 15. P. 612.
14. Zymonas J., Santee E.R., Harwood H.J. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 1. P. 129.
15. Tanaka Y., Sato H., Terawaki Y., Hatada K., Okuda H. // Macromol. Chem. 1977. B. 178. S. 1823.

Modification of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene by Epoxy Groups

T. V. Gainullina*, M. A. Kayumova*, O. S. Kukovinets*, N. N. Sigaeva,
R. R. Muslukhov**, V. N. Zaboristov***, and M. I. Abdullin***

*Bashkirian State University,

ul. Mingazheva 100, Ufa, 450014 Bashkortostan, Russia

**Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

***Efremov Synthetic Rubber Plant Joint-Stock Company,
ul. Stroitelei 2, Efremov, Tula oblast, 301840 Russia

Abstract—The possibility of epoxidation of syndiotactic 1,2-polybutadiene and some physicochemical properties of epoxy derivatives of the polydiene were studied. It was established that *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum hexacarbonyl is an effective epoxidation agent active toward the vinyl bonds of syndiotactic 1,2-polybutadiene macromolecules. In the presence of peracetic acid as an epoxidizing agent, the reaction occurred mainly at *cis* carbon–carbon double bonds of 1,4-units of polybutadiene. The epoxidation resulted in a decrease in thermal stability of the polymer, with the decomposition onset temperature being inversely proportional to the degree of functionalization.