

УДК 541.64:542.944

## ГИДРОХЛОРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2011 г. А. Б. Глазырин\*, М. И. Абдуллин\*, Р. Р. Муслухов\*\*, В. А. Крайкин\*\*

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

\*\* Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 07.04.2010 г.

Принята в печать 12.08.2010 г.

Гидрохлорированием синдиотактического 1,2-полибутадиена по двойным углерод-углеродным связям получены хлорсодержащие полимерные продукты со степенью функционализации до 70%. Введение в состав звеньев полидиена атомов хлора вызывает существенное изменение вязкости растворов полимера, текучести полимерного расплава, температуры стеклования и текучести, термостабильности полимера. Гидрохлорированные производные синдиотактического 1,2-полибутадиена проявляют хорошие адгезионные свойства по отношению к стали и могут использоваться в клеевых композициях.

Одним из важных направлений химии и технологии высокомолекулярных соединений является синтез новых полимерных продуктов путем химической модификации уже существующих полимеров. Подходящими для модификации являются полимеры, макроцепи которых содержат ненасыщенные связи  $>C=C<$ .

Синдиотактический 1,2-ПБ, содержащий реакционноспособные винильные связи, представляет собой удобный объект для химической модификации. Синдиотактическая конфигурация винильных звеньев создает возможность синтеза полимеров с регулярным расположением функциональных групп, что позволяет получать продукты с существенно измененными свойствами по сравнению с исходным ПБ.

Введение атомов хлора в состав полимерных звеньев обычно повышает химическую стойкость, улучшает физико-механические и адгезионные свойства продуктов [1–3]. Ранее на основе синдиотактического 1,2-ПБ были получены хлор- и бромсодержащие полимеры путем электрофильного присоединения галогенов по двойным  $>C=C<$  связям полидиена в среде органического растворителя [4, 5]. Показана возможность их практического использования в составе клеевых и полимерных композиций [6, 7].

Что касается гидрохлорированных полидиенов, то в литературе описан синтез и свойства гидрохлорированных полимеров на основе полиизопрена и 1,4-ПБ [1, 8]. Имеются сведения о гидрохлорировании олигомерного атактического

1,2-ПБ [9], тогда как гидрохлорированные производные синдиотактического аналога не описаны.

Цель данной работы – изучение модификации синдиотактического 1,2-ПБ путем присоединения HCl по ненасыщенным связям  $>C=C<$  полидиена, получение полимерных продуктов с различной степенью функционализации и изучение свойств модифицированного полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали синдиотактический 1,2-ПБ (производства ОАО “Ефремовский завод СК”) со среднечисловой  $M = 52.6 \times 10^3$ , имевший следующие характеристики: индекс полидисперсности 2.22; содержание 1,2-звеньев – 85% (остальное – 1,4-звенья), степень синдиотактичности 53%, кристалличность 18%.

Микроструктуру модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{13}C$  на приборе “Bruker AM-300”. ИК-спектры записывали на спектрометре “Specord 75-JR”.

Вязкость растворов полимеров (в хлороформе) измеряли с помощью вискозиметра Уббелодде при  $25 \pm 0.1^\circ C$ . Характеристическую вязкость  $[\eta]$  находили по известной методике [10].

Температуру стеклования и текучести полимеров определяли на термомеханической установке при нагрузке  $9 \text{ кг/мм}^2$  и скорости нагревания  $3 \text{ град/мин}$ . Данные о кристалличности полимеров получали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4-07 [11]. По-

E-mail: glaab@mail.ru (Глазырин Андрей Борисович).

**Таблица 1.** Условия и результаты синтеза гидрохлорированных полимеров на основе синдиотактического 1,2-ПБ (20–25°C; расход HCl – 0.2 моль/ч на моль 1,2-ПБ; [AlCl<sub>3</sub>] = 5 мас. %)

Растворитель	[1,2-ПБ], мас. %	Время реакции, ч	w(Cl), мас. %	α, %	Выход полимера, %
Хлороформ*	5	24	6.8	17.3	90.3
Хлороформ	5	18	7.1	18.1	91.1
	5	24	9.2	23.5	94.6
	3	24	12.6	32.2	93.9
	3	24	16.0	40.8	92.5
Дихлорэтан	1	14	18.8	47.9	92.9
	1	18	25.9	66.3	95.1
	1	24	27.9	71.2	96.7

\* Без катализатора.

казатель текучести расплава полимеров измеряли на приборе ИИРТ-АМ (ГОСТ 11645-73) при 140°C и нагрузке 49 Н (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2.09 мм). ТГА образцов полимеров проводили в воздушной атмосфере на дериватографе Q-1000 фирмы “МОМ” (навеска полимера – 100 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин).

Массовую долю хлора w(Cl) в полимерных образцах определяли сжиганием по Шённигеру [12]. Степень функционализации полидиена α рассчитывали, исходя из содержания хлора в полимере, по методике, приведенной в работе [9]. Выход гидрохлорированного полимера определяли по формуле

$$B = m/m_p \times 100\%,$$

где  $m$  – масса полимера, полученного в результате синтеза;  $m_p$  – расчетное количество полимера, соответствующее найденному значению степени функционализации α.

Гидрохлорирование синдиотактического 1,2-ПБ проводили при температуре 20–25°C в хлороформе и дихлорэтано барботированием через раствор полимера предварительно осушенного газообразного хлористого водорода. После окончания синтеза реакционную массу продували азотом и обрабатывали водным раствором гидрокарбоната натрия; полимер из органической фазы выделяли этанолом и сушили под вакуумом.

Полученные гидрохлорированные 1,2-ПБ с содержанием хлора до 15% представляют собой эластичные продукты светло-желтого цвета, а полимеры с более высоким содержанием хлора – твердые продукты темно-желтого цвета.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

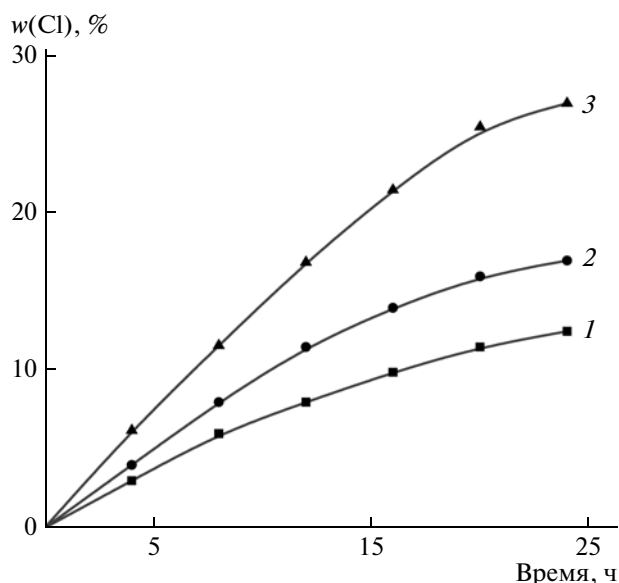
Как следует из экспериментальных данных, присоединение хлористого водорода по двойным связям полидиена затруднено, и реакция проте-

кает с низкой скоростью: при гидрохлорировании синдиотактического 1,2-ПБ в среде хлороформа в течение 24 ч степень функционализации полимера составила ~17% (табл. 1). Следует отметить, что при хлорировании синдиотактического 1,2-ПБ, проводимом в аналогичных условиях в течение 4–5 ч, были синтезированы полимерные продукты со степенью функционализации до ~99% [4, 5]. Полученные результаты следует связать с более низкой, по сравнению с хлором, реакционной способностью хлороводорода в реакции электрофильного присоединения по двойной связи полидиена.

Использование в качестве катализатора трихлорида алюминия (5% от массы полимера) позволяет увеличить скорость реакции и степень функционализации полимера по сравнению со значением α, достигаемым за аналогичное время в отсутствие AlCl<sub>3</sub> (табл. 1). Наблюдаемый эффект обусловлен, по-видимому, увеличением реакционной способности HCl вследствие образования комплекса с AlCl<sub>3</sub>.

Результаты экспериментов показали, что на реакцию гидрохлорирования оказывают существенное влияние полярность растворителя и концентрация полимера в растворе. Использование вместо хлороформа более полярного растворителя – дихлорэтана приводит к повышению скорости гидрохлорирования полидиена (рис. 1; табл. 1), что объясняется более высокой полярризацией связи H–Cl в среде дихлорэтана.

Установлено также, что при гидрохлорировании синдиотактического 1,2-ПБ в растворе в присутствии AlCl<sub>3</sub> проявляется “концентрационный эффект”, характерный для некоторых реакций полимеров [8]. Так, снижение концентрации исходного полидиена в дихлорэтано с 3 до 1 мас. % приводит к увеличению скорости реакции гидрохлорирования, а также к повышению степени функционализации полимера до 66–71% (рис. 1;



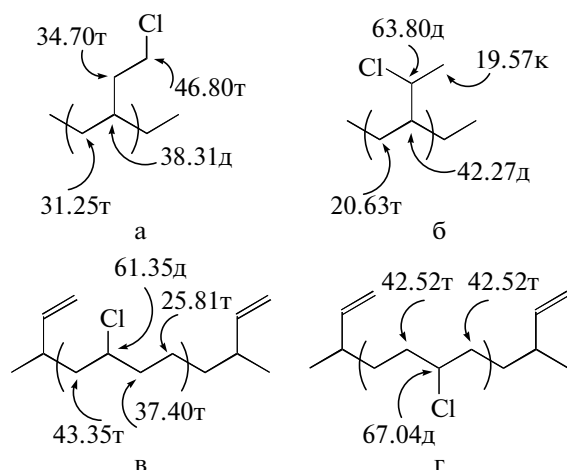
**Рис. 1.** Кинетические кривые гидрохлорирования синдиотактического 1,2-ПБ в среде хлороформа (1) и дихлорэтана (2, 3) (20–25°C;  $[AlCl_3] = 5$  мас. %).  $[1,2-ПБ] = 3$  (1, 2) и 1 мас. % (3).

табл. 1). Наблюдаемый при каталитическом гидрохлорировании 1,2-ПБ “концентрационный эффект” обусловлен, скорее всего, образованием в растворах полидиена с концентрацией более 1 мас. % ассоциатов макромолекул, что затрудняет диффузию реагента – достаточно объемного комплекса  $H^+[AlCl_4]^-$  к реакционноспособным связям полимера и снижает скорость реакции.

Синтезированы гидрохлорированные полимеры, содержащие 5–28 мас. % хлора ( $\alpha$  до 71%) с достаточно высоким выходом 90–97% (табл. 1).

Присутствие атомов галогена в макромолекулах модифицированного 1,2-ПБ подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах отмечены сигналы (1260, 1230 и 600–800  $cm^{-1}$ ), характерные для связей C–Cl гидрохлорированных звеньев. В спектрах ПМР появляются сигналы (3.4, 3.7, 4.1 и 4.2 м.д.) протонов при атомах углерода, связанных с атомом хлора. В спектрах ЯМР  $^{13}C$  модифицированных полимеров имеются сигналы, соответствующие группе  $-CH_2Cl$  (триплет 46.8 м.д.), и три дублетных сигнала (67.04, 63.80, 61.36 м.д.), соответствующих группам  $>CHCl$ .

Анализ спектров ЯМР  $^{13}C$  показал, что в структуре модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ содержатся фрагменты а и б, относящиеся к продуктам гидрохлорирования 1,2-звеньев, и фрагменты в и г, соответствующие продуктам гидрохлорирования 1,4-звеньев полидиена:



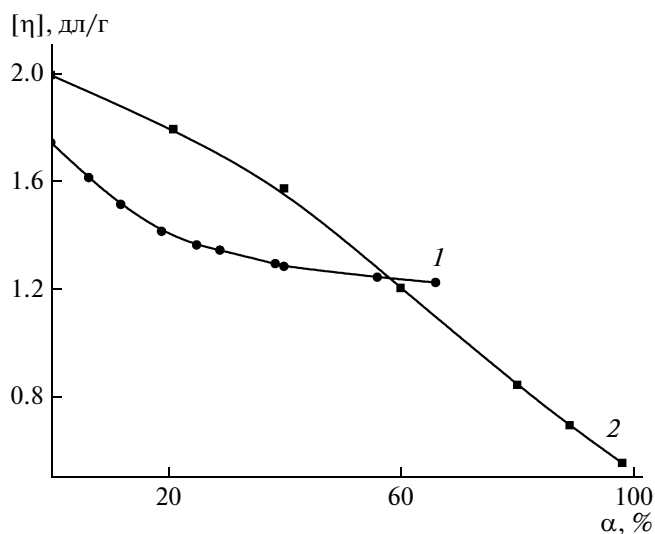
Содержание звеньев а–г в составе гидрохлорированного полимера со степенью функционализации 31.8% составляет 4.4, 15.4, 5.4 и 6.6 мол. % соответственно. Из полученных данных следует, что при каталитическом гидрохлорировании происходит присоединение хлороводорода по двойным связям как 1,4-, так и 1,2-звеньев полидиена. При гидрохлорировании 1,2-звеньев атом хлора присоединяется преимущественно к вторичному углеродному атому винильной группы (структура б).

Изучено влияние степени гидрохлорирования синдиотактического 1,2-ПБ на некоторые свойства полимерных продуктов, такие как вязкость растворов и расплавов, температура стеклования и текучести, термостабильность.

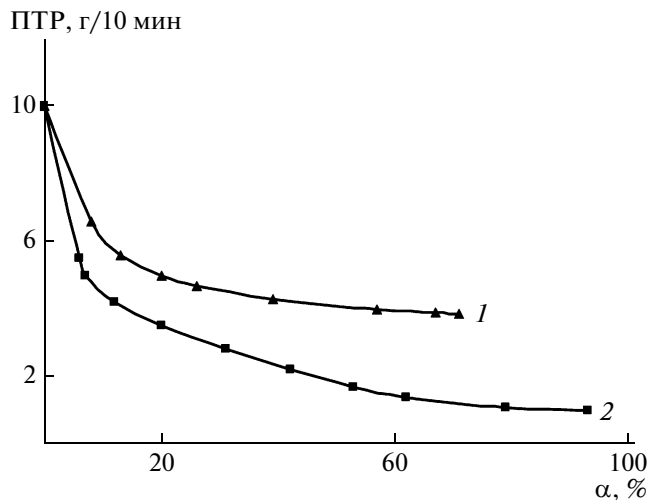
Результаты экспериментов свидетельствуют, что растворы хлорсодержащих полимеров обладают заметно меньшей вязкостью, чем раствор исходного синдиотактического 1,2-ПБ (рис. 2). С увеличением степени гидрохлорирования значение характеристической вязкости полимеров закономерно снижается (рис. 2). Подобное изменение характеристической вязкости наблюдалось для хлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ [4–6] (рис. 2), а также для хлорированных ПЭ [1] и поливинилциклогексана [13].

Уменьшение характеристической вязкости при увеличении содержания хлора в полимере может быть обусловлено снижением ММ полимера, а также уменьшением размеров полимерного клубка, вызванного ухудшением термодинамического сродства модифицированного полимера к растворителю (хлороформу) и усилением внутримолекулярных взаимодействий.

Изучение реологических свойств расплавов гидрохлорированного синдиотактического 1,2-ПБ (140°C, нагрузка 49 Н) свидетельствует, что с увеличением степени функционализации полидиена происходит закономерное уменьшение значения ПТР полимера (рис. 3), т.е. в отличие от наблюдаемого уменьшения вязкости растворов модифицированного полимера вязкость распла-



**Рис. 2.** Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов гидрохлорированных (1) и хлорированных (2) производных синдиотактического 1,2-ПБ от степени функционализации полимера  $\alpha$ .



**Рис. 3.** Влияние степени функционализации полимера на ПТР гидрохлорированных (1) и хлорированных (2) производных синдиотактического 1,2-ПБ ( $140^\circ\text{C}$ , 49 Н).

вов при гидрохлорировании, наоборот, увеличивается.

Снижение текучести расплава полимера при повышении степени гидрохлорирования обусловлено, по-видимому, увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, вследствие введения полярных атомов хлора в состав макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ.

Следует отметить, что аналогичный характер изменения ПТР от степени функционализации полидиена наблюдался и для модифицированных полимеров, полученных хлорированием синдиотактического 1,2-ПБ [4–6] (рис. 3). При этом текучесть расплава гидрохлорированных производных выше, чем хлорированных полимеров с такой же степенью функционализации.

Одними из важных показателей полимерных материалов, характеризующих температурный интервал их переработки и эксплуатации, являются температура стеклования ( $T_g$ ) и текучести ( $T_f$ ). Установлено, что с увеличением степени гидрохлорирования синдиотактического 1,2-ПБ его температура стеклования повышается от  $-19^\circ\text{C}$  для исходного полимера до  $+15^\circ\text{C}$  для гидрохлорированного полидиена с содержанием хлора 25.9%. Одновременно наблюдается снижение  $T_f$  полимера от 85 до  $48^\circ\text{C}$  соответственно (табл. 2).

Повышение  $T_g$  с увеличением степени функционализации полимера следует связывать с увеличением жесткости полимерной цепи в результате введения атомов хлора в состав полидиена. Уменьшение  $T_f$  обусловлено, вероятно, снижением кристалличности и аморфизацией полиме-

ра в результате его гидрохлорирования. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа: в модифицированных полидиенах с содержанием хлора более 15 мас. % установлено отсутствие кристаллической фазы.

В целом снижение  $T_f$  и увеличение  $T_g$  при модификации синдиотактического 1,2-ПБ приводит к сужению температурного интервала высокоэластического состояния полимера от  $104^\circ\text{C}$  для исходного полидиена до  $33^\circ\text{C}$  для гидрохлорированного полимера с содержанием хлора 25.9%.

Отметим, что аналогичное изменение температур стеклования и текучести от степени функционализации наблюдалось и для других хлорсодержащих полимеров: хлорированного синдиотактического 1,2-ПБ [6], хлорированных ПЭ [8] и полибутена-1 [2].

Методом термогравиметрии изучена термическая стабильность гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ. Установле-

**Таблица 2.** Зависимость температуры стеклования и текучести гидрохлорированного синдиотактического 1,2-ПБ от содержания хлора в полимере

$w(\text{Cl})$ , мас. %	$T_g$ , $^\circ\text{C}$	$T_f$ , $^\circ\text{C}$
—	–19	85
6.3	–13	77
15.1	–2	56
20.3	5	44
25.9	15	48

**Таблица 3.** Термостабильность гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ

$w(\text{Cl})$ , мас. %	$\alpha$ , %	$T_{\text{н.р.}}$ , °C	$T_{\text{ДТА}}^*$ , °C
—	—	290	—
3.2	8.2	280	347
6.4	16.3	273	345
9.8	25.0	258	340
13.0	33.2	222	335
19.0	48.5	180	325
27.9	71.2	151	315
15.0**	26.4	210	330
25.4**	44.7	173	335

\* Значение соответствует температуре максимума на кривой ДТА.

\*\* Данные для хлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ.

но, что модифицированные полидиены обладают существенно меньшей термической устойчивостью, чем исходный полимер. С увеличением содержания хлора в полидиене от 3.2 до 27.9 мас. % температура начала его разложения ( $T_{\text{н.р.}}$ ), являющаяся одной из характеристик термостабильности полимеров, снижается с 275 до 151 °C (табл. 3).

Термическая деструкция модифицированных полимеров обусловлена, прежде всего, развитием процесса дегидрохлорирования макромолекул. Элиминирование хлороводорода сопровождается значительным экзотермическим эффектом: на кривых ДТА гидрохлорированных 1,2-ПБ с различной степенью функционализации имеются четко выраженные пики в области температуры

310–350 °C ( $T_{\text{ДТА}}$ ) (рис. 4; табл. 3), причем с увеличением степени функционализации происходит смещение указанных пиков в область более низкой температуры. Подобная картина – наличие характерных экзотермических пиков на кривых ДТА в интервале температуры 250–330 °C – наблюдалась также для хлорированных и бромированных производных синдиотактического 1,2-ПБ [5, 6]. Такой эффект, возможно, связан с реакциями структурирования макромолекул, сопровождающими процесс дегидрогалогенирования полимера.

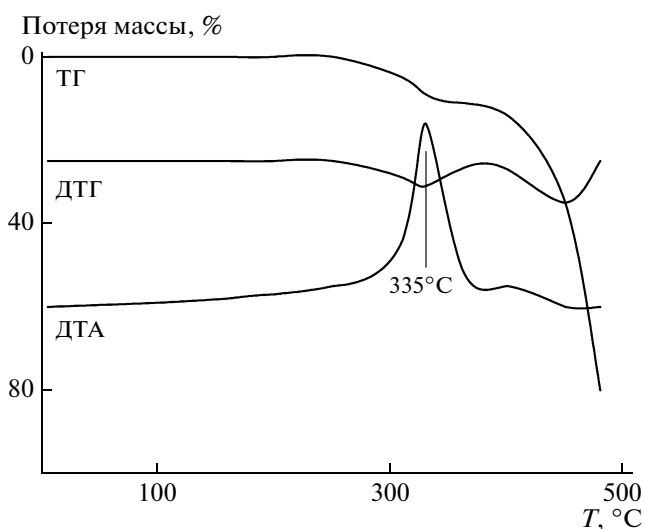
Заметим, что термостабильность гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ несколько выше, чем хлорированных полимеров с соответствующей степенью функционализации (табл. 3).

Известно [1, 7–9], что хлорсодержащие каучуки обладают хорошими адгезионными свойствами и применяются в качестве связующих в составе клеевых композиций и лакокрасочных материалов. Поэтому было изучено влияние гидрохлорированных производных синдиотактического 1,2-ПБ с содержанием хлора 10–28 мас. % на адгезионные свойства промышленной клеевой композиции, используемой при производстве липкой пленки ПВХ для изоляции трубопроводов.

В состав клеевой композиции, содержащей перхлорвиниловую смолу и смесь пластификаторов [14], дополнительно вводили гидрохлорированные 1,2-ПБ в количестве 5 мас. ч. (на 100 мас. ч. композиции). После нанесения клеевого состава на подложку из пластифицированной пленки ПВХ определяли величину адгезии ( $A$ ) полученной липкой ленты к поверхности стали согласно работе [15].

Введение гидрохлорированных полимеров в клеевой состав приводит к заметному улучшению его адгезионных свойств, причем с повышением содержания хлора в полидиене наблюдается увеличение адгезии ленты ПВХ к металлу (табл. 4). Так, при использовании в клеевом составе гидрохлорированного полимера с содержанием хлора 28% значение адгезии составило 8.5 Н/см, т.е. в ~1.8 раза выше, чем для исходной немодифицированной клеевой композиции. Полученные результаты свидетельствуют о возможности практического использования полученных гидрохлорированных полидиенов в составе клеевых композиций.

Таким образом, экспериментально показана возможность получения гидрохлорированных полимерных продуктов на основе синдиотактического 1,2-ПБ со степенью функционализации до 70% путем введения HCl по двойным углерод-углеродным связям полимера. Выявлены условия синтеза, позволяющие получать полимерные продукты с содержанием хлора до 28 мас. %:



**Рис. 4.** Дериватограмма гидрохлорированного синдиотактического 1,2-ПБ.  $w(\text{Cl}) = 13$  мас. %.

**Таблица 4.** Зависимость адгезии липкой пленки ПВХ к металлу от содержания хлора в гидрохлорированном 1,2-ПБ

Содержание полимера в клеевой композиции, мас. ч.	w(Cl), мас. %	A, Н/см
—	—	4.7
5	0	3.0
5	10.1	5.2
5	25.9	7.5
5	28.0	8.5

20–25°C, растворитель — дихлорэтан, концентрация полимера в растворе 1 мас. %, катализатор  $AlCl_3$ .

Функционализация полидиена вызывает уменьшение вязкости растворов и текучести полимерного расплава, повышение температуры стеклования, снижение термостабильности полимера. Показана возможность регулирования свойств полимерного продукта при модификации путем проведения реакции гидрохлорирования до определенной степени конверсии полимера.

Гидрохлорированные производные синдиотактического 1,2-ПБ проявляют хорошие адгезионные свойства по отношению к стали и могут быть рекомендованы для практического использования в клеевых композициях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979.
2. Ронкин Г.М., Андриасян Ю.О. // Каучук и резина. 2002. № 6. С. 7.
3. Hooker Cindy, Vara Rajan // Rubber World. 2002. Т. 225. № 5. Р. 36.
4. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р., Забористов В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 723.
5. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р. // Пласт. массы. 2006. № 11. С. 20.
6. Асфандияров Р.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкирский гос. ун-т, 2008.
7. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. Пат. 2334772 Россия. 2008.
8. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007.
9. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1567.
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
11. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. К.: Наукова думка, 1982.
12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
13. Ронкин Г.М., Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Суворов Б.А., Орлова Л.Н., Вирина Л.И. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 19.
14. Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Расулев З.Г., Скоков Г.В., Федотова И.Н., Мазина Л.А. Пат. 2244729 Россия. 2005. ГОСТ Р 51164-98.
15. ГОСТ Р 51164-98.