

УДК 541.64:547.415

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ
В КОНЦЕВЫХ ГРУППАХ ПОЛИДИЕНОВ ПРИ ИХ ОТВЕРЖДЕНИИ
ТРЕТИЧНЫМИ ПОЛИАМИНАМИ**

Б. Н. Пронин, Е. Н. Баранцевич, С. С. Иванчев

Изучена реакционная способность ряда галогенсодержащих соединений, моделирующих концевые группы низкомолекулярных полидиенов, в реакциях с третичными аминами. Показана возможность регулирования скорости отверждения низкомолекулярных полидиенов с концевыми атомами галогенов путем изменения структуры концевых групп, а также введением в отверждаемую композицию пластификаторов с различной полярностью.

Сравнительно недавно были синтезированы низкомолекулярные диеновые полимеры с концевыми реакционноспособными атомами галогенов [1–3], которые дали возможность получить вулканизаты с улучшенными динамическими характеристиками. При этом остальные показатели физико-механических характеристик находятся на уровне показателей для вулканизатов на основе низкомолекулярных полидиенов с другими функциональными группами (карбоксильными, гидроксильными и т. д.) [4]. К достоинствам галогенсодержащих полидиенов следует также отнести возможность их отверждения при комнатной температуре и нечувствительность процесса структурирования к влаге.

Синтез низкомолекулярных полимеров с концевыми реакционноспособными атомами галогенов осуществляют путем радикальной эмульсионной теломеризации [1] или полимеризации в растворе [2, 3]. Кроме того, их можно получать методом полимераналогичных превращений, например, обработкой низкомолекулярного полибутадиенола хлорангидридом хлоруксусной кислоты [5].

Такие полидиены отверждают третичными полифункциональными аминами с образованием в узлах вулканизационной сетки четвертичных аммониевых солей (реакция поликватернизации). Наличие последних в вулканизационной сетке оказывает эффект усиления за счет образования «доменных» структур [6].

Скорость реакции отверждения и, следовательно, «жизнеспособность» композиций на основе рассматриваемых галогенсодержащих полимеров определяется структурой концевых групп. Поэтому в качестве объектов настоящего исследования использовали соединения, моделирующие концевые группы полимеров.

Было показано [7], что при синтезе полибутадиена с концевыми атомами хлора при использовании в качестве инициатора перекиси *n*-(хлорметил)бензоила [2] полимеризация инициируется в основном *n*-(хлорметил)бензоатными радикалами $\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^\cdot$, которые декарбоксилируются лишь на 10%, давая хлорбензильные радикалы $\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4^\cdot$.

Таким образом, атомы галогенов в полимере находятся как в *n*-(хлорметил)бензоатных, так и в хлорбензильных группах и вследствие этого имеют различную реакционную способность, что могло иметь значение при отверждении полимера. Поэтому наряду с *n*-(хлорметил)бензоатной группой было необходимо определить реакционную способность хлора в хлорбензильной группе.

Следует отметить, что нами были рассмотрены структуры только тех соединений, которые в результате реакции с третичными аминами образуют четвертичные аммониевые соли. Так, полибутадиен с концевыми β -бромацильными группами, полученный при использовании в качестве инициатора перекиси β -бромпропионила, не отверждается, несмотря на наличие очень реакционноспособного атома брома, вследствие дегидробромирования в процессе отверждения с образованием акрилатной концевой группы. Последнее было нами определено на реакции $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ с $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, в результате которой количественно образовался этилакрилат, легко определяемый ГЖХ.

О скорости реакции судили по скорости накопления ионов галогена, определяемых методом потенциометрического титрования.

Таблица 1

Значения констант скоростей k_2 реакций галогенсодержащих соединений с МГМДА в растворе ацетона при 20° и химические сдвиги протонов δ (10%-ный раствор в CCl_4) в группах CH_2 — галоген

Структура соединений	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·мин	δ , м.д.	
		в модельных соединениях	в полимерах
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	$<10^{-4}$	3,47	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,9	3,98	—
$\text{CH}_3-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	4,3	4,00	3,94
$\text{CH}_3-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	5,9	4,54	4,52
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	6,3	4,45	4,45
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{Br}$	0,9	3,35	3,39
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	660	3,86	3,84
$\text{CH}_3-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br}$	2050	4,43	—
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br}$	2220	4,37	—

В табл. 1 приведены константы скоростей реакций ряда галогенсодержащих соединений с полностью метилированным гексаметилендиамином (МГМДА) в растворе в ацетоне при 20° , а также химические сдвиги протонов, находящихся у атома углерода, связанного с галогеном.

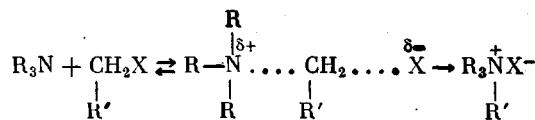
Как следует из табл. 1, наибольшей реакционной способностью обладают галогены в галогенбензильных структурах, наименьшей — в галогеналкильных, причем хлор в хлоралкильной группе практически нереакционноспособен при комнатной температуре.

Заметное различие в значениях констант скоростей реакций хлор- и бромсодержащих субстратов с третичным амином обусловлено различной энергией и поляризуемостью связей С-галоген и не является неожиданным.

Полученные константы скоростей галогенсодержащих модельных соединений дают возможность сопоставить реакционную способность различ-

ных функциональных групп полимеров. Однако в силу двойкого влияния заместителей на реакционный центр в исходном и переходном состояниях и изменяющегося характера электронных влияний на образование и разрыв связей в переходном состоянии ρ - σ корреляция полученных констант в рассматриваемом ряду невозможна [8]. По тем же причинам константы скоростей, а также σ^* и σ , не коррелируются с химическими сдвигами протонов, хотя общая закономерность соблюдается: заместители, повышающие электронную плотность на углероде, связанном с галогеном, сдвигают резонансную частоту поглощения протонов при связи С-галоген в область более сильного поля. Следует отметить, что химические сдвиги протонов в модельных соединениях и в полимерах практически совпадают.

Рассматриваемая реакция представляет собой бимолекулярную реакцию нуклеофильного замещения, когда из малополярных исходных соединений образуется сильнополярное переходное состояние



(Х – галоген).

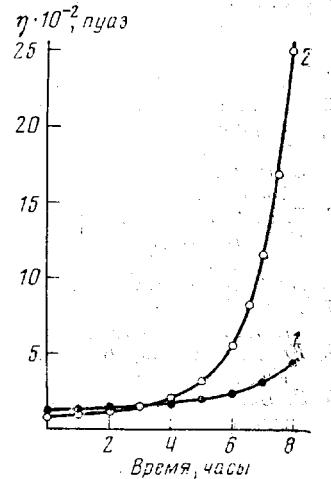
В связи с этим следует ожидать, что полярность среды будет играть важную роль в скорости протекания реакции, поскольку за счет сольватации молекулами растворителя должна уменьшаться разность между энергиями переходного и исходного состояний [9]. Полученные нами данные подтвердили существующие теоретические представления.

В табл. 2 приведены константы скоростей реакций двух галогенсодержащих соединений с МГМДА в четырех растворителях различной полярности при 20°. В качестве последнего использован также 1,5,9-транс-, -транс-, -цикло-циклогексадекатриен, являющийся циклическим тримером бутадиена-1,3 и частично моделирующий полибутадиен.

Как следует из табл. 2, реакции галогенсодержащих соединений с третичными аминами очень чувствительны к изменению полярности среды. Это указывает на еще одну возможность изменения скорости отверждения низкомолекулярных галогенсодержащих полимеров путем введения в композицию соответствующих пластификаторов.

На рисунке показано изменение во времени вязкости смеси полибутадиена с концевыми атомами хлора и МГМДА при 25° в отсутствие и в присутствии пластификатора. Как видно из рисунка, введение в композицию 9 вес.-% полярного пластификатора (нитрила олеиновой кислоты) приводит к резкому увеличению нарастания вязкости (кривая 2), что указывает на значительно более высокую скорость структурирования композиции.

Таким образом, имеются два пути регулирования скорости реакции поликватернизации, а следовательно, и «жизнеспособности» композиций на основе низкомолекулярных полидиенов с концевыми атомами галогенов: 1) синтез полимеров с соответствующей структурой концевых функциональных групп путем радикальной полимеризации или полимеризаци-



Изменение во времени вязкости смеси низкомолекулярного полибутадиена с концевыми атомами хлора ($M=3700$; Cl=1,82%), полученного согласно [2] с МГМДА при 25° в отсутствие пластификатора (1) и в присутствии 9 вес.% нитрила олеиновой кислоты (2)

Таблица 2

Значения констант скоростей k_2 реакций галогенсодержащих соединений с МГМДА в различных растворителях при 20°

Растворители	Диэлектрическая проницаемость, ε	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·мин	
			$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Cl}$
Гексан	1,90	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
Циклододекатриен	—	0,06	—
Ацетон	20,74	6,30	4,30
Ацетонитрил	37,40	55,00	16,00

гичных превращений; 2) изменение полярности среды в композициях полимеров с отвердителями путем введения пластификаторов соответствующей полярности.

Полученные нами данные позволяют более обоснованно подходить к выбору структуры концевых функциональных групп низкомолекулярных галогенсодержащих полимеров и условий их отверждения с целью обеспечения требуемой «жизнеспособности» композиций.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
10 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1140764, 1969.
2. А. Е. Калаус, Е. Н. Баранцевич, Н. К. Береснева, Т. С. Сабурова, И. Б. Белов, О. П. Барабан, Е. И. Рабинерзон, А. П. Троицкий, Авт. свид. 513983, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 18.
3. Е. Н. Баранцевич, Б. Н. Пронин, И. Б. Белов, А. Е. Калаус, Н. К. Береснева, А. П. Троицкий, Авт. свид. 455602, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 21.
4. T. S. Daniel, A. Needham, I. R. Rynne, Rubb. Chem. Technol., 45, 1153, 1962.
5. Е. Н. Баранцевич, Л. С. Бреслер, Е. И. Рабинерзон, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., B17, 510, 1975.
6. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Б. Н. Анфимов, Высокомолек. соед., B14, 163, 1972.
7. Л. С. Бреслер, Е. Н. Баранцевич, Б. Н. Пронин, Н. К. Береснева, А. С. Хачатуров, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., A19, № 4, 1977.
8. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966, стр. 46.
9. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», 1965, стр. 134.