

УДК 541.64:547.222

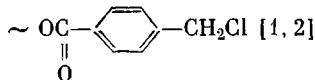
**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИХЛОРКАРБЕНОМ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИБУТАДИЕНА С КОНЦЕВЫМИ  
*n*-ХЛОРМЕТИЛБЕНЗОАТНЫМИ ГРУППАМИ**

**Баранцевич Е. Н., Бреслер Л. С., Рабинерзон Е. И.,  
Калаус А. Е.**

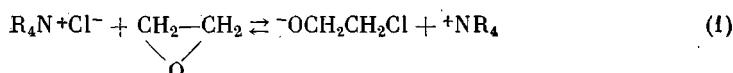
Изучены условия модификации низкомолекулярного полибутадиена с концевыми *n*-хлорметилбензоатными группами дихлоркарбеном при генерировании последнего смесью хлороформа,  $\alpha$ -окиси алкилена и катализатора. Обсуждены направления побочных реакций, протекающих при модификации полимера.

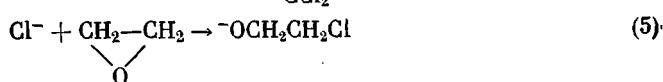
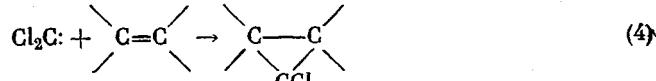
Введение галогенов в полидиеновую цепь — распространенный прием модификации полимеров с целью придания им повышенной огнестойкости и адгезии. Применительно к низкомолекулярным жидким полимерам существенно, чтобы при модификации сохранялись вязкотекущие свойства полимеров и их функциональные группы. Обычно используемые методы галогенирования и гидрогалогенирования по двойным связям приводят к резкому возрастанию жесткости цепи и, как следствие, к значительному увеличению вязкости и температуры стеклования. Так, при гидрогалогенировании до содержания хлора 12–15% жидкий полибутадиен становится воскообразным и теряет свои текучие свойства, после чего он непригоден для использования в обычных областях применения жидких каучуков. Можно было ожидать, что введение хлора в полибутадиен в виде дихлорциклоопроцановых структур путем присоединения дихлоркарбена (ДХК) по двойным связям будет меньше сказываться на подвижности полимерной цепи.

В связи с этим нами были испытаны различные системы генерирования ДХК для модификации полибутадиена с концевыми *n*-хлорметилбензоатными группами



Системы, обычно используемые для генерирования ДХК и содержащие сильнощелочные агенты, такие, как метилат или трет.бутилат калия, оказались неприемлемыми в этом случае, ввиду омыления концевых групп полимера. Нами была использована система для генерирования ДХК, в которой в качестве акцептора протонов выступает окись олефина [3]. В смесь хлороформа с окисью этилена или пропилена в качестве катализатора добавляли соль четвертичного аммониевого основания. Реакция, по-видимому, протекает по следующей схеме:





и т. д.

Судя по содержанию хлора в полимере (рис. 1), скорость реакции в присутствии окиси этилена значительно выше, чем при использовании окиси пропилена. Природа  $\alpha$ -окиси может оказывать влияние лишь на первые две стадии реакции, непосредственно предшествующие образованию ДХК. Одна из этих стадий, вероятно, лимитирует скорость всего процесса. При генерировании дихлоркарбена окись этилена превращается в первичный хлоргидрин — 1-хлор-2-оксиэтан, а окись пропилена — в основном во вторичный хлоргидрин — 1-хлор-2-оксипропан. Превращение в 1-окси-2-хлорпропан не превышает 25 %. Это следует из спектра ПМР продуктов реакции, отогнанных от полимера при модификации последнего смесью окиси пропилена и хлороформа (рис. 2). Отделенные таким способом от полимера продукты содержат непрореагировавшую окись пропилена (сигналы 2 и 3 — дублет метильной группы, 5—7 — мультиплеты протонов окисного кольца) и два хлоргидрина пропиленгликоля, причем сигнал метильной группы вторичного спирта (ширины 1 и 2) частично перекрывается с дублетом метильной группы окиси пропилена, а линии группы  $\text{CH}_3$  первичного спирта (дублет 4) хорошо разрешены. Отнесение остальных сигналов, сделанное с помощью заведомо синтезированных хлоргидринов [4], приведено в подписи к рис. 2. Относительное содержание 1-окси-2-хлорпропана ( $\sim 20\%$ ) и 1-хлор-2-оксипропана ( $\sim 80\%$ ), рассчитанное по интенсивности сигналов метильных групп, совпадает с результатами ГЖХ.

Таким образом, в системе с окисью этилена в качестве акцептора протонов выступает алкоголят первичного спирта, а в системе с окисью пропилена — главным образом алкоголят вторичного спирта, более основной\*, но менее нуклеофильный в силу стерических препятствий вблизи атома кислорода. Основные свойства акцептора протонов важны для протекания второй стадии генерирования ДХК. Так, наиболее активен в этой реакции трет.бутилат калия — одно из самых сильных органических оснований [6]. Следовательно, можно ожидать, что образование аниона  $\text{CCl}_3^-$  по реакции (2) протекает быстрее при использовании окиси пропилена. С другой стороны, известно, что в нейтральных средах константа скорости присоединения анионов к окиси этилена выше, чем к окиси пропилена [7]. Следовательно, в рассматриваемом механизме при использовании окиси пропилена быстрее протекает стадия (2), а в случае окиси этилена — стадия (1). Поскольку валовая скорость модификации дихлоркарбеном в присутствии окиси пропилена значительно понижена, можно заключить, что лимитирующей стадией процесса образования ДХК является реакция (1) — присоединение иона хлора к окиси алкилена.

Изменение микроструктуры полимерной цепи при присоединении ДХК исследовано с помощью ПМР-спектроскопии (рис. 3). В спектрах исходного (1) и модифицированного (2) полимеров слабые полосы при  $\delta=4,52$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4,7 и 4,2 м.д. ( $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$  в концевых 1,4- и 1,2-звеньях соот-

||  
O

ветственно) и  $\delta=7,4-8,0$  м.д. (протоны фенильных колец) относятся к концевым функциональным группам [8]. В спектре модифицированного полимера понижена относительная интенсивность сигналов протонов при двойных связях ( $\delta=4,8-5,6$  м.д.), и появляется широкий неразрешен-

\* Например,  $pK_a$  изопропилового и  $\alpha$ -пропилового спиртов составляет 17,1 и 16,1 соответственно [5].

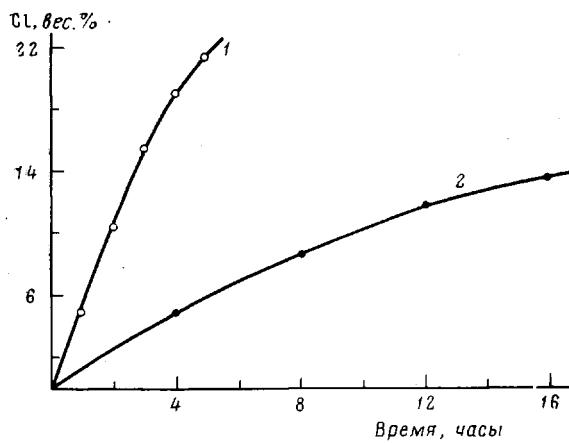


Рис. 1. Зависимость содержания хлора в полимере от продолжительности реакции при генерировании дихлоркарбена из смеси окиси этилена и хлороформа при  $130^{\circ}$  (1) и смеси окиси пропилена и хлороформа при  $140^{\circ}$  (2)

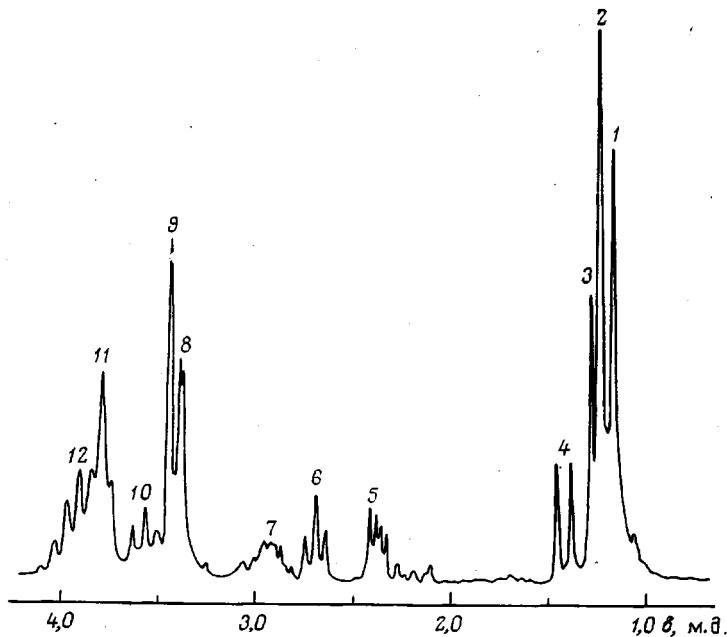
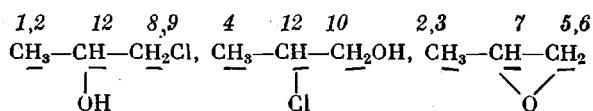


Рис. 2. ПМР-спектр при  $90\text{ MHz}$  фракции с т. кип.  $90-130^{\circ}$ , выделенной из продуктов реакции модификации полибутиданена в присутствии системы хлороформ — окись пропилена. Отнесение сигналов протонов показано на формулах; 11 — сигнал протона OH-группы;



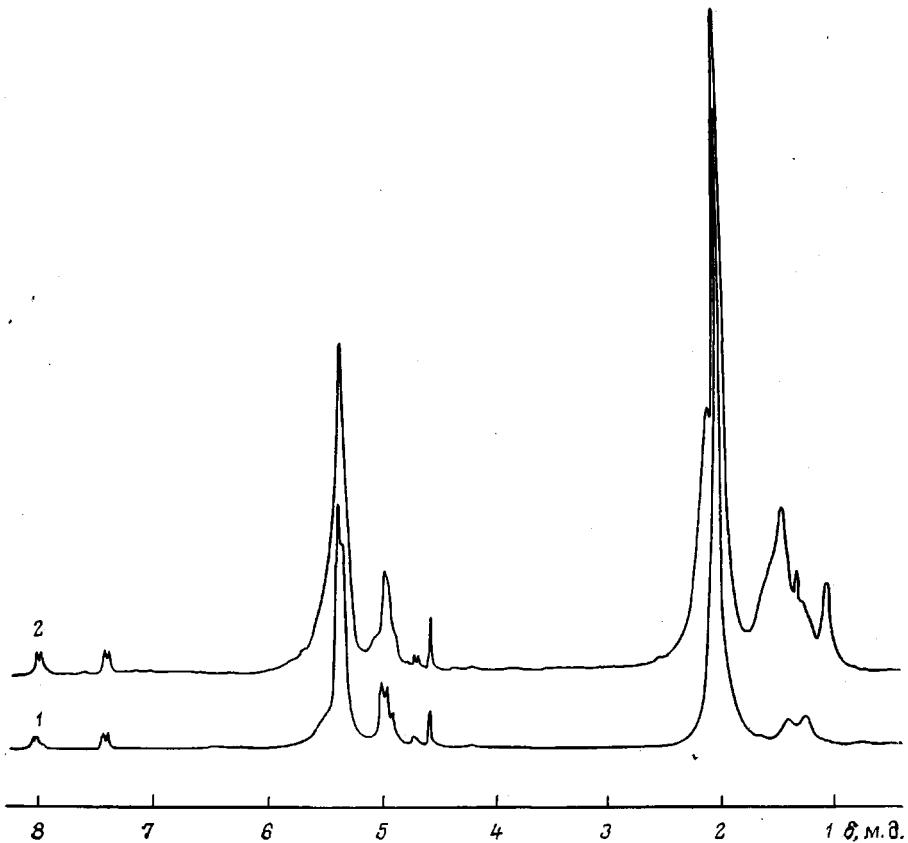


Рис. 3. ПМР-спектр при 270 МГц в растворе  $\text{CCl}_4$ :

1 — полибутадиен с концевыми *n*-хлорметилбензоатными группами; 2 — тот же полимер, модифицированный дихлоркарбеном в присутствии окиси пропилена до глубины 14,5%

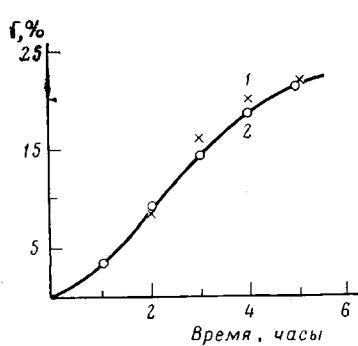


Рис. 4

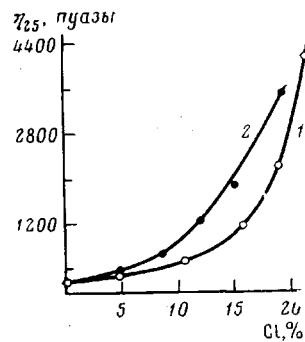


Рис. 5

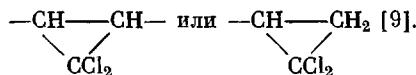
Рис. 4. Зависимость глубины модификаций  $\Gamma$  от времени при действии на полибутадиен системы генерирования дихлоркарбена на основе окиси этилена при 130°: 1 — расчет по спектрам ПМР, 2 — по анализу на хлор

Рис. 5. Зависимость между динамической вязкостью и содержанием хлора в полимере при генерировании дихлоркарбена смесью окиси этилена и хлороформа (1) и окиси пропилена и хлороформа (2)

**Свойства модифицированного дихлоркарбеном полибутидена с концевыми  
n-хлорметилбензоатными группами и продуктов его вулканизации**

Свойства	Модифицирующая система на основе						
	окиси этилена			окиси пропилена			
	опыт, №						
	1	2	3	1	2	3	
<b>Исходный полибутиден</b>							
Мол. масса	3500	3890	3500	3500	3400	3500	
Содержание концевого Cl, вес. %	2,18	1,9	1,9	2,18	2,0	1,9	
Динамическая вязкость при 25°, пуззы	150	170	150	150	190	150	
<b>Модифицированный полибутиден</b>							
Мол. масса	Не определась	6350	3400	6250	4700	4200	
Содержание концевого Cl, вес. %	1,31	1,36	1,4	1,5	1,6	1,55	
Содержание общего Cl, вес. %	23,6	21,6	20,2	18,1	18,8	19,2	
Динамическая вязкость при 25°, пуззы	4170	2300	1500	1570	1800	1600	
<b>Вулканизаты из модифицированного полибутидена</b>							
Модуль при 100%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	7	13	8	19	28	6	
Модуль при 300%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	12	23	13	38	34	16	
Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	32	41	41	46	46	31	
Относительное удлинение, %	640	505	843	380	420	430	
Остаточное удлинение, %	53	29	67	14	12	8	

ный сигнал 1,2–1,8 м.д., отвечающий протонам дихлорциклопропановых структур



Глубина взаимодействия, определенная по относительной интенсивности сигналов протонов при двойной связи и по химическому анализу на содержание хлора в полимере, совпадает с удовлетворительной точностью (рис. 4). Это свидетельствует о том, что двойные связи полимера расходуются только на реакцию с дихлоркарбеном. В этом смысле введение хлора в полибутиден с помощью дихлоркарбена существенно отличается от модификации полибутидена четыреххлористым углеродом в присутствии радикальных инициаторов, где значительная часть двойных связей расходуется на побочную реакцию циклизации [10].

Введение дихлорциклопропановых структур в цепь полибутидена приводит к незначительному повышению температуры стеклования ( $-80^\circ$  в исходном полимере,  $-59^\circ$  при содержании 17–20% дихлорциклопропановых звеньев). Динамическая вязкость полимеров возрастает с глубиной модификации (рис. 5), при этом они остаются текучими при комнатной температуре до содержания хлора 25–28%. Следует отметить, что при одинаковом содержании хлора в цепи полимеры, для модификации которых использовали окись пропилена, имеют большую вязкость, что, по-видимому, связано с более жесткими условиями проведения реакции.

При отверждении модифицированных жидких полибутиденов эквивалентным по отношению к концевому хлору количеством метилированного гексаметилендиамина получены вулканизаты, не уступающие по основным свойствам вулканизатам исходного полимера [11]. Свойства типичных образцов приведены в таблице. Однако высокие значения остаточного удлинения вулканизатов полимера, модифицированного в присутствии окиси этилена, указывают на дефектность сетки, что, вероятно, свя-

зано с уменьшением функциональности в ходе модификации. Следует полагать, что вторичные реакции с концевыми группами происходят не под действием ДХК, так как при равной глубине модификации полимеры, полученные с использованием окиси пропилена, имеют более низкое остаточное удлинение. Можно предполагать, что потеря функциональности происходит за счет реакции концевых *n*-хлорметилбензоатных групп с алкоголят-ионом, присутствующим в качестве промежуточного продукта в

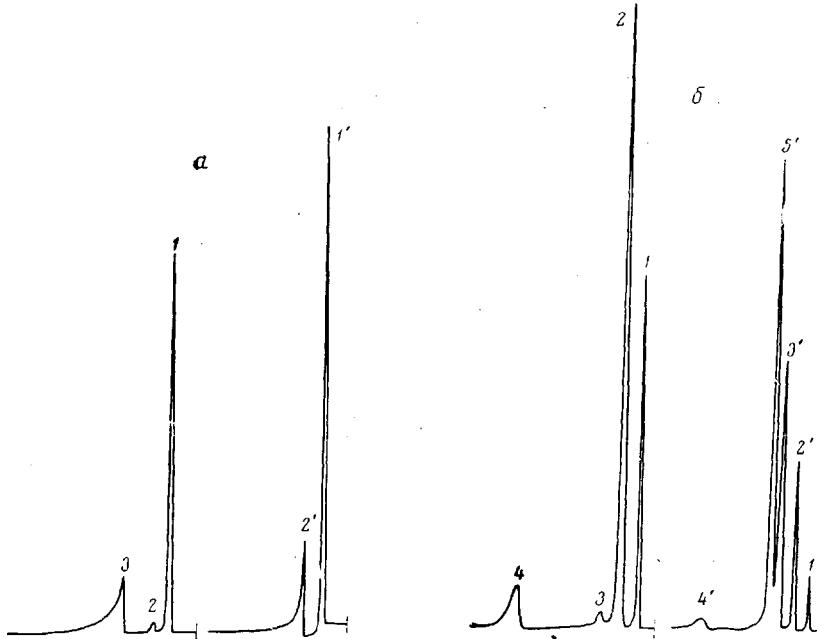
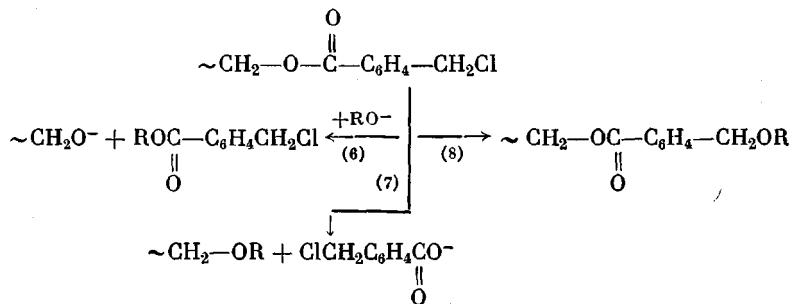


Рис. 6. Хроматограммы продуктов взаимодействия метилового эфира *n*-хлорметилбензойной кислоты с системой генерирования дихлоркарбена на основе:

*a* — окись этилена (1 —  $\text{CHCl}_3$ , 2 —  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 3 —  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$ ) и искусственной смеси  $\text{CHCl}_3$  (1') и  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2'); неподвижная фаза — дифенилоксидный силоксановый полимер, носитель — Chezasorb AW; *b* — окись пропилена (1—4) и искусственной смеси (1'—5'): 1, 1' — окись пропилена, 2, 2'' — хлороформ, 3, 3' — 1-метокси-2-хлорпропан, 4, 4' — пропиленхлоргидрины, 5' — 1-хлор-2-метокси-пропан; неподвижная фаза — нитрилсилоксановый полимер, носитель — целлит

системе генерирования ДХК. Возможны три направления реакции: перестерификация *n*-хлорметилбензойной кислоты низкомолекулярным спиртом (6), реакция алкильного расщепления с образованием простого эфира (7) и реакция алкоголиза хлорбензильной группы (8)



Для установления направления побочных реакций, протекающих на концевых группах полимера в ходе его модификации, были использованы модельные соединения — хлористый бензил и метиловый эфир *n*-хлорметилбензойной кислоты, близкие концевым группам по структуре. В услови-

ях образования ДХК бензильный хлор остается незатронутым, так как в спектре ПМР продуктов реакции рядом с узким синглетом группы  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\delta=4,56$  м.д.) не появляются новые пики ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}$  — дает сигнал при  $4,46$  м.д.). Однако в продуктах взаимодействия метилового эфира *n*-хлорметилбензойной кислоты с системами на основе окиси этилена и окиси пропилена с помощью ГЖХ обнаружено соответственно присутствие метилового эфира этиленхлоргидрина (рис. 6, а) и 1-метокси-2-хлорпропана (рис. 6, б). Интересно отметить, что 1-хлор-2-метоксипропан (пик 5' на хроматограмме искусственной смеси) в реакционной среде отсутствует, хотя количество соответствующего хлоргидрина в 4 раза больше, чем 1-окси-2-хлорпропана (рис. 2). Столь существенное различие в реакционной способности первичного и вторичного алкоголята по отношению к сложно-эфирной группе связано, по-видимому, с меньшей нуклеофильностью последнего и объясняет тот факт, что при генерировании ДХК в присутствии окиси пропилена *n*-хлорметилбензоатные группы не затрагиваются, хотя реакция проводится в более жестких условиях.

Таким образом, при использовании окиси этилена достигается наибольшая скорость генерирования ДХК, однако в этом случае возможно протекание побочных реакций, чувствительных к присутствию основных реагентов. Применение в этой реакции замещенных  $\alpha$ -окисей, образующих в результате присоединения хлор-иона вторичные  $\alpha$ -хлоралкоголи, позволяет проводить модификацию более селективно, хотя и с меньшей скоростью.

Для модификации действием ДХК использован низкомолекулярный полибутидиен с концевыми *n*-хлорметилбензоатными группами, получение которого описано ранее [1].

В автоклав с мешалкой, выдерживающей давление до 25 ат, помещали полимер и катализатор — тетраметиламмонийбромид (1–3 вес.-%). Затем вводили хлороформ и окись алкилена. На 1 грунд-моль полибутидиена (54 г) загружали 1 моль окиси этилена и 0,55 моля хлороформа или 1,45 моля окиси пропилена и 0,65 моля хлороформа. В присутствии окиси этилена нагревание до 130° продолжали 5 час; в присутствии окиси пропилена поддерживали температуру 140° в течение 15 час. Для контроля за ходом процесса отбирали пробы реакционной смеси. После окончания реакции полимер несколько раз переосаждали спиртом из хлороформа и толуола и высушивали в вакууме при 70° [12].

Модельное соединение — метиловый эфир *n*-хлорметилбензойной кислоты — готовили из хлорангидрида *n*-хлорметилбензойной кислоты [13].

Для идентификации в ГЖХ-анализе и ПМР-спектрах синтезированы хлоргидрины этилен- и пропиленгликолов [4] и соответствующие метиловые эфиры [14].

ГЖХ-продуктов реакции в модельных опытах проводили на колонках, где в качестве носителя использовали Chezasorb AW, а в качестве неподвижной фазы — дифенилоксидный силоксановый полимер; при использовании в качестве носителя целлита неподвижной фазой служил нитрилсилоксановый полимер.

ПМР-спектры снимали на спектрометрах «Bruker HX-90» и «Bruker HX-270» при рабочей частоте 90 и 270 МГц соответственно. Образцы полимера готовили в виде 10%-ных растворов в  $\text{CCl}_4$ .

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

Поступила в редакцию  
9 VIII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. 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, 1972; Бюлл. изобретений, 1976, № 18.
2. Е. Н. Баранцевич, Н. К. Береснева, А. Е. Калаус, Т. С. Сабурова, Каучук и резина, 1976, № 9, 7.
3. P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel, J. Buddrus, Chem. Ber., 100, 1858, 1967.
4. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil), von E. Müller, Verlag G. Thieme, Stuttgart, 1962, Bd. V/3, S. 825.
5. J. Murto, Acta chim. scand., 18, 1043, 1964.
6. Современные проблемы органического синтеза, под ред. Б. В. Иоффе, Изд-во ЛГУ, 1974, стр. 24.
7. W. C. J. Ross, J. Chem. Soc., 1956, 2257.

8. Л. С. Бреслер, Е. Н. Баранцевич, Н. К. Береснева, Б. Н. Пронин, А. С. Хачатуров, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., A19, 723, 1977.
9. P. Weyerstahl, D. Klammer, M. Fligge, C. Finger, F. Nerdel, J. Buddrus, Liebigs Ann. Chem., 710, 47, 1967.
10. H. Rosin, M. Ascher, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1721, 1969.
11. Г. Б. Германова, К. Ю. Салник, Л. М. Якшина, А. Б. Морозов, Каучук и резина, 1976, № 10, 7.
12. Е. Н. Баранцевич, Е. И. Рабинерзон, А. Е. Калаус, Н. К. Береснева, Л. С. Бреслер, Авт. свид. 529757, 1975; Бюлл. изобретений, 1977, № 45.
13. W. S. Emerson, R. A. Heimisch, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5152, 1950.
14. A. Dewael, Bull. Soc. chim. Belge, 34, 343, 1925; 39, 395, 1930; Zentralblatt, 1929, № 1, 2320; 1931, № 1, 528.

---

**MODIFICATION BY DICHLOROCARBENE OF LOW-MOLECULAR POLYBUTADIENE WITH END *p*-CHLOROMETHYL BENZOATE GROUPS**

*Barantsevich E. N., Bresler L. S., Rabtnerzon E. I.,  
Kalaus A. E.*

Summary

A study has been made of the conditions of modification by dichlorocarbene of low-molecular polybutadiene with end *p*-chloromethyl benzoate groups, dichlorocarbene being generated by a mixture of chloroform,  $\alpha$ -alkylene oxide and catalyst. The directions of the side reactions occurring during polymer modification are discussed.