

УДК 541.64:542.95

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ***Кирпичников П. А.*

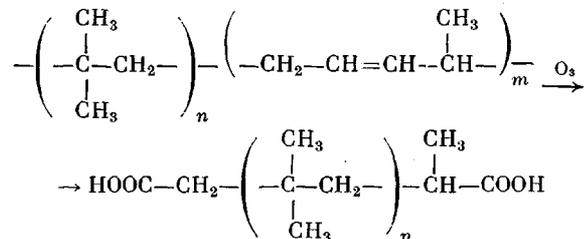
Обобщены исследования по использованию метода направленной деструкции высокомолекулярных соединений для получения олигомеров с концевыми реакционноспособными группами. Изучены условия получения, структура и молекулярные характеристики олигоизобутиленов, получаемых озонолитической деструкцией сополимеров изобутилена с диенами, и полисульфидных олигомеров с концевыми HS-группами, синтезируемых путем восстановительного расщепления сополимеров диеновых углеводородов с серой, сульфидом натрия или полисульфидными линейными олигомерами. Показано, что в последнем случае наряду с расщеплением полимера протекает его химическая модификация. На основе олигоизобутиленов с концевыми карбоксильными группами синтезированы олигомеры с различными гетероатомами в концевых группах и изучены в качестве присадок к смазочным маслам, а полисульфидные олигомеры использованы для получения герметиков.

Среди олигомеров, приобретающих в последнее время все возрастающее значение, особое место занимают реакционноспособные олигомеры с концевыми функциональными группами, способными участвовать в реакциях удлинения и сшивания макромолекул. Из известных методов синтеза таких олигомеров наименее изучена направленная деструкция высокомолекулярных соединений. В мировой промышленной практике этот способ успешно используют при синтезе полисульфидных олигомеров путем восстановительного расщепления высокомолекулярных полидисульфидов. Известно также об использовании озонолитической деструкции полимеров с целью получения гидроксил- и карбоксилсодержащих олигомеров, однако этот метод не нашел пока промышленного применения.

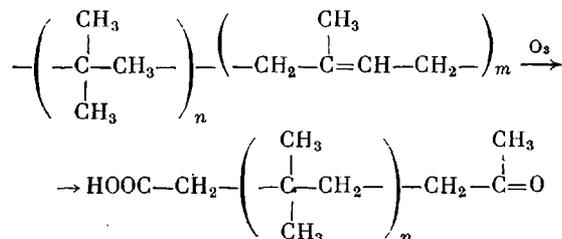
В предлагаемом сообщении обобщены некоторые итоги исследований, проводимых в нашей лаборатории В. В. Бересневым и Л. А. Аверко-Антонович, по синтезу реакционноспособных олигомеров с помощью деструктивного воздействия на полимеры, содержащие гетероатомы в цепи, в том числе в области синтеза олигоизобутиленов путем озонолитической деструкции и полисульфидных олигомеров при расщеплении серосодержащих полимеров.

Олигоизобутилены с концевыми реакционноспособными группами. Олигоизобутилены, молекулярные структуры которых сочетают в себе насыщенную цепь с концевыми реакционноспособными группами различной природы, получают реакцией деструкции сополимеров изобутилена с диенами в растворе углеводородов под действием озона в контролируемых условиях. Полная насыщенность олигоизобутиленов обеспечивает им высокую химическую стойкость и стабильность в отношении термоокисления, а концевые функциональные группы позволяют формировать вулканизационную сетку с заданными молекулярными параметрами, придают улучшенные адгезионные свойства композициям, полученным на их основе, и создают широкие возможности для химических превращений олигоизобутиленов.

Олигоизобутилены с концевыми карбоксильными группами получают из сополимеров изобутилена с 1,3-пентадиеном, осуществляя озонолитическую деструкцию в присутствии пиридина



Для синтеза олигоизобутиленов с одной концевой карбоксильной группой используют сополимер изобутилена с изопреном



Взаимодействие озона с ненасыщенными полимерами протекает бимолекулярно [1, 2], что наблюдается и при озонировании сополимеров изо-

Таблица 1

Константы скорости реакции присоединения озона к двойной связи сополимеров изобутилена с диенами

Сополимер	$k, \cdot 10^{-5},$ л/моль·сек
Сополимер изобутилена с изопреном	10,0
Сополимер изобутилена с 1,3-пентадиеном	2,9
Бромированный сополимер изобутилена с изопреном	1,0
Хлорированный сополимер изобутилена с изопреном	0,8

бутилена с диенами [3, 4]. Истинные константы скорости присоединения озона к двойной связи сополимеров изобутилена, найденные графически и представленные в табл. 1, показывают, что введение электроотрицательного заместителя к двойной связи (галоген) затрудняет электрофильное присоединение озона, а электроположительный заместитель (метильная группа) при двойной связи повышает ее реакционную способность в отношении озона.

На завершающей стадии озонирования полимеров с двойными связями полимерная цепь разрывается и накапливаются кислородсодержащие группы. При озонировании сополимера изобутилена с 1,3-пентадиеном (рис. 1) в начальный момент наблюдается увеличение содержания карбонильных и карбоксильных групп, их накопление стабилизируется после полного исчерпания двойных связей исходного сополимера, затем содержание карбоксильных групп несколько увеличивается за счет озонирования полиизобутиленовой цепи. При озонировании в присутствии пиридина после исчезновения двойных связей наблюдается уменьшение содержания карбонильных групп, сопровождающееся увеличением количества карбоксильных групп.

При озонировании сополимера изобутилена с изопреном наблюдается аналогия в отношении накопления кислородсодержащих групп, получающихся при распаде озонидов изопренового звена.

Природа функциональных групп, образующихся при озонировании сополимеров изобутилена с диенами, подтверждена химическим анализом, ПМР и ИК-спектроскопией.

При изучении кинетики деструкции озоном сополимеров изобутилена с изопреном в растворе выявилась возможность получать данные

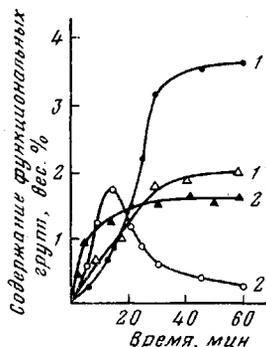


Рис. 1

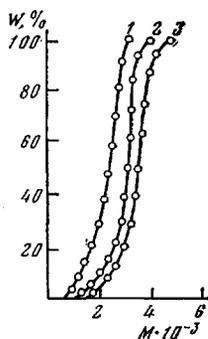


Рис. 2

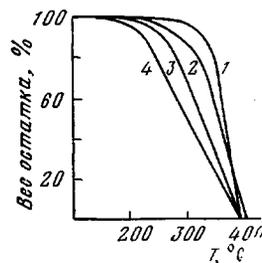


Рис. 3

Рис. 1. Озонирование сополимера изобутилена с пентадиеном-1,3 в присутствии (1, 2) и в отсутствие пиридина (1', 2'); 1, 1' — карбоксильные; 2, 2' — альдегидные группы

Рис. 2. Интегральные кривые ММР олигоизобутиленов; $\bar{M}_n=1700$ (1), 3650 (2) и 4800 (3)

Рис. 3. Термогравиметрические кривые олигомеров:

1 — олигоизобутилен с концевыми карбоксильной и кетонной группами, 2 — октол-600, 3 — полиизобутилен, 4 — ПММА

об особенностях структуры сополимеров [5] за счет большой разницы констант скорости взаимодействия озона с изопреновыми ($k_1=3,0 \cdot 10^4$ л/моль·сек) и изобутиленовыми ($k_2=1,2 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек) фрагментами. Метод озонирования использован также и для простого и быстрого определения ММР сополимеров изобутилена с изопреном [6].

При исчерпывающем озонировании сополимеров изобутилена с изопреном после термического разложения озонидов образуется кетокислота,

Таблица 2

Распределение по типам функциональности олигоизобутиленов

Исходные данные			Данные фракционирования			
\bar{M}_n	$M_{экв}$	\bar{i}_n	\bar{M}_n	\bar{i}_n	\bar{i}_w	\bar{i}/\bar{i}_n
4800	6080	0,8	4700	0,815	0,97	1,11
2300	2400	0,97	2340	1,06	1,36	1,28
2300	1250	1,85	2380	1,90	2,00	1,05

а при озонировании сополимеров изобутилена с пентадиеном-1,3 — альдегидокислота (в присутствии пиридина — дикислота). Исследование фракционного состава олигоизобутилена показывает, что их ММР является узким и отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow 1$ (рис. 2).

Природа диенового мономера, введенного в сополимер при его синтезе, практически не сказывается на характере ММР [7]. Исследование распределения по типу функциональных групп показывает, что для всех исследо-

Характеристика олигоизобутиленов *

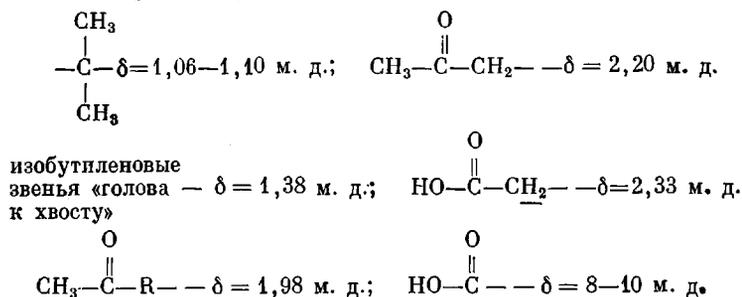
Олигоизобутилен	\bar{M}_n	Содержание фракций (вес.%) при f , равном					
		0	1	>1	2	2**	>2
$\text{HOOC}-R_m-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	4800	12,48	70,0	17,5	—	—	—
$\text{HOOC}-R_m-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	2300	6,23	70,63	—	5,57	17,25	—
$\text{HOOC}-R_m-\text{COOH}$	2300	6,23	18,3	—	70,85	—	4,62

* R_m — полиизобутиленовый блок; f — среднечисленная функциональность.

** Относительно альдегидных групп.

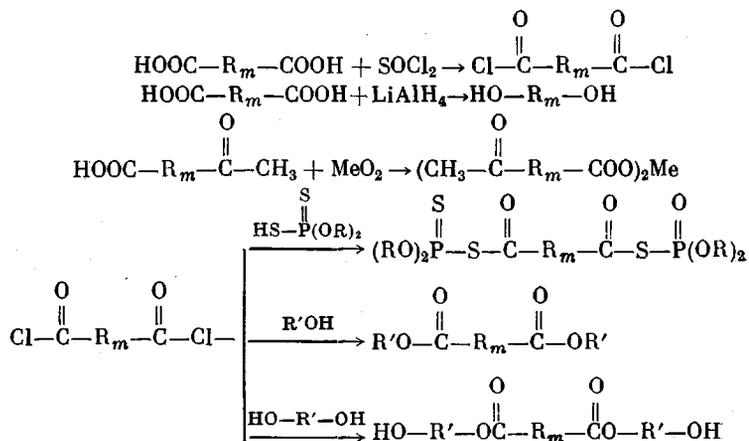
ванных образцов олигоизобутиленов распределение по функциональности идет с монотонным убыванием эквивалентной массы. На основе данных фракционирования по типам функциональных групп определены содержания без-, моно-, би- и многофункциональных относительно карбоксильных групп молекул олигомера (табл. 2 и 3) и вычислены среднечисленные и среднемассовые функциональности.

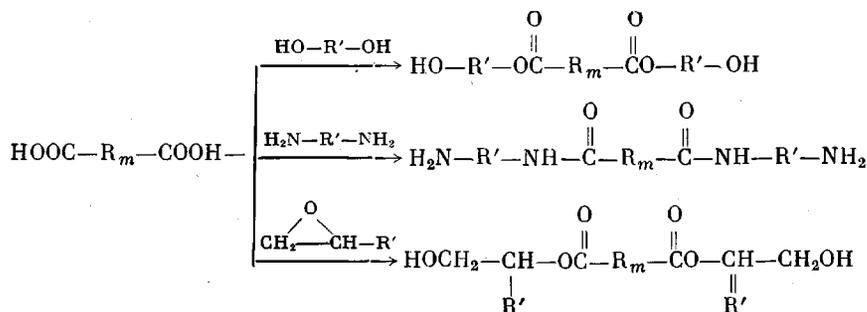
Анализ спектров ЯМР-Н' олигоизобутиленов, полученных озонированием сополимеров изобутилена с изопреном, указывает на следующие группировки в макромолекуле:



Полученные данные о структуре подтверждают ранее приведенные формулы олигоизобутиленов. Последние отличаются по свойствам от их промышленных аналогов (низкомолекулярного полиизобутилена) повышенной стойкостью к окислению и термической деструкции [8] (рис. 3).

Олигоизобутилены с концевыми карбоксильными группами используются для синтеза олигомеров с различными гетероатомами в концевых группах





Полученные олигомеры характеризуются повышенной стойкостью к окислению (табл. 4) как в сравнении с низкомолекулярным полиизобутиленом, так и с олигоизобутиленами с концевыми карбоксильными (кетонными) группами. Аналогичные результаты были получены при изучении углеводородных растворов олигоизобутиленов.

Олигоизобутилены с концевыми функциональными группами, полученные методом озонирования изобутилен-диеновых сополимеров, были изучены в качестве загущающих вязкостных присадок и на их основе созданы

Таблица 4

Окисление олигомеров при 200° и $P_{\text{O}_2}=250 \text{ тор}$

Олигомер	Индукционный период, мин.
Полиизобутилен	0
Олигоизобутилен с концевыми карбоксильной и кетонной группами	10
Олигоизобутилен с концевыми гидроксильными группами	35
Олигоизобутилен с концевыми аминными группами	45
Олигоизобутилен с концевыми фосфорсодержащими группами	55
Олигоизобутилен с концевыми группами  -OH	135

Таблица 5

Термо- и механодеструкция смазочных масел на основе олигоизобутиленов (Содержание загущающей присадки 10 вес.%)

Загущающая присадка	Понижение вязкости при 200° за 12 час., %	Понижение вязкости масла при обработке ультразвуком 22 кГц (50°, 20 мин.)
Полиизобутилен	14,4	12,5
Олигоизобутилен с концевыми карбоксильной и кетонной группами	3,4	3,1
Олигоизобутилен с концевыми фосфорсодержащими группами	2,7	Отсутствует
Олигоизобутилен с концевыми фенольными группами	2,5	0,4
Олигоизобутилен с концевыми аминными группами	Отсутствует	Отсутствует

высокоэффективные смазочные масла, обладающие высокими эксплуатационными свойствами, в частности повышенной стойкостью к термо- и механодеструкции. Олигоизобутилены с концевыми фосфорсодержащими группами обладают хорошими антиокислительными и противозадирными свойствами, олигоизобутилены с концевыми аминными или фенольными группами — антиокислительными свойствами и т.д. В табл. 5 приведены данные, полученные при изучении термо- и механодеструкции смазочных

масел с использованием загущающих присадок изобутиленовой структуры.

На основе указанных олигоизобутиленов с концевыми функциональными группами получены смазочные масла с высоким комплексом свойств [9]. Продукты их превращения зарекомендовали себя перспективными многофункциональными присадками к смазочным маслам [10]. Озонированные олигомеры существенно улучшают технологичность и клейкость сырых резиновых смесей [11], они изучены в качестве многоцелевых ингредиентов резиновых смесей и полимерных композиций, обладающих высокой химической стойкостью, улучшенными эксплуатационными свойствами и повышенной адгезией.

Полисульфидные олигомеры. Вулканизаты полисульфидных олигомеров с коцевыми HS-группами, обладающие ценным комплексом свойств, уже давно зарекомендовали себя как высокоэффективные герметизирующие материалы, широко используемые в различных отраслях техники благодаря высокой их стойкости к действию агрессивных сред и растворителей, способности обеспечивать надежную герметичность различных конструкций.

В основе принятого в промышленности метода синтеза полисульфидных олигомеров лежит реакция восстановительного расщепления высокомолекулярных полиалкилендисульфидов, получаемых поликонденсацией органических дихлорпроизводных с полисульфидом натрия.

На наш взгляд, перспективным направлением получения полимеров с дисульфидными связями в цепи является их синтез с использованием реакции полимеризации диеновых или олефиновых мономеров в присутствии элементарной серы. На возможность синтеза сополимеров виниловых мономеров с серой указывается в ряде работ [12–18], но наиболее изученным полимером такого типа является серосодержащий полихлоропрен. В отличие от большинства процессов радикальной полимеризации, где сера выступает в качестве ингибитора, при полимеризации хлоропрена она практически не оказывает влияния на кинетику процесса [19]. При введении серы в другие полимеризационные системы наблюдается замедление скорости полимеризации [20, 21], но во всех случаях сера вступает в состав макромолекул в виде полисульфидных звеньев различной длины [22, 23].

Используя традиционный для отечественной технологии трилон-роп-галитовый рецепт эмульсионной полимеризации, мы изучили [24, 25] кинетические закономерности синтеза полимеров бутадиена и изопрена и их сополимеров с различными сомономерами в присутствии элементарной серы. Поскольку скорость полимеризации изменяется антибатно с активностью мономера, введение серы в меньшей мере способствует замедлению совместной полимеризации бутадиена со стиролом (α -метилстиролом) и винилиденхлоридом, чем для индивидуального бутадиена. На рис. 4 приведены кинетические кривые сополимеризации бутадиена с некоторыми дополнительными мономерами, показывающие целесообразность использования в качестве сомономеров α -метилстирола, винилиденхлорида, акрилонитрила.

Характерно, что эмульсионная полимеризация в присутствии серы особенно резко замедляется в начальные этапы процесса (рис. 5), когда формируются реакционные центры в насыщенных мономером мицеллах эмульгатора и развивается реакция полимеризации, вплоть до момента исчезновения мономерных капель. В дальнейшем скорости бессерного и замедленного серой процесса выравниваются.

Механизм замедления радикальной полимеризации серой связан с образованием в начале реакции малоактивных полисульфидных радикалов, участвующих лишь в актах обрыва цепей [14]. Но в дальнейшем развиваются взаимодействия между свободными радикалами инициатора и стабильными полисульфидными продуктами, имеющие место до тех пор, пока вся введенная сера не образует в макромолекулах дисульфидные мостики.

По мере расходования молекулярной серы и понижения содержания серы в полисульфидном звене ингибирующий эффект уменьшается и скорость процесса возрастает, приближаясь к скорости неингибированной полимеризации. Более того, как было показано в работе [22], продукты полимеризации типа $\sim\text{RS}_2\sim$ способны участвовать не только в актах передачи цепи, но и могут служить инициаторами полимеризации.

В соответствии с механизмом участия серы в цепных реакциях передачи цепи с разрывом интегральный и дифференциальный составы полимера должны существенно различаться. При низких степенях превраще-

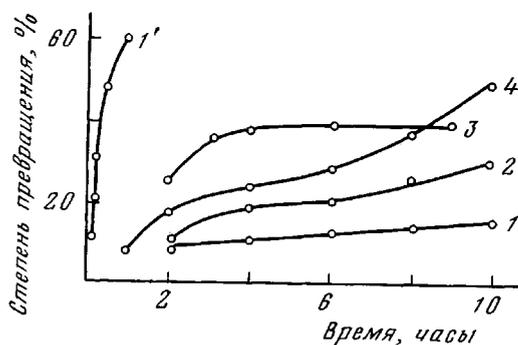


Рис. 4

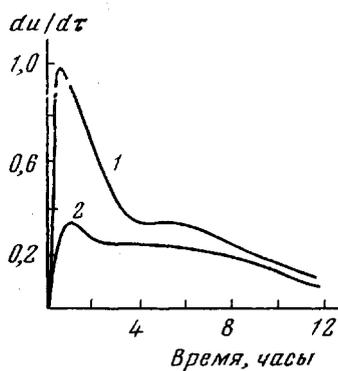


Рис. 5

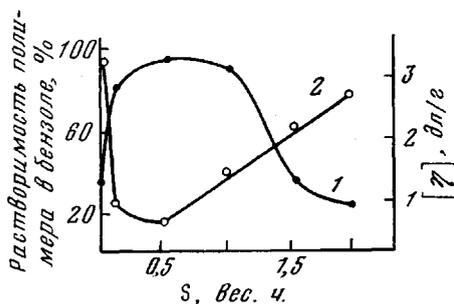


Рис. 6

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации бутадиена (1, 1') и его смесей с дополнительными мономерами (2-4)

2 — бутадиен — винилиденхлорид (30 : 70); 3 — бутадиен — акрилонитрил (70 : 30); 4 — бутадиен — α -метилстирол (68 : 32); 1-4 — в присутствии 2 вес. ч. серы; 1' — без серы

Рис. 5. Влияние серы на скорость ($du/d\tau$) сополимеризации бутадиена с α -метилстиролом (68 : 32 по весу): 1 — без серы, 2 — 2 вес. ч. серы

Рис. 6. Влияние содержания серы при полимеризации бутадиена на предельное число вязкости (1) и растворимость полимера (2) в бензоле

ния полимер может содержать связанной серы больше, чем при более высоких степенях превращения. Ниже приведено изменение содержания связанной серы в полимере бутадиена при использовании в рецепте полимеризации 1 вес. ч. серы.

Степень превращения бутадиена, %	13,2	24,7	44,9	60,8
Содержание связанной серы в полимере, вес. %	3,28	1,99	1,72	1,51

Применение элементарной серы при радикальной полимеризации диеновых углеводородов оказывает регулирующее воздействие на степень полимеризации. Если при полимеризации использовать менее 0,5 вес. ч.

элементарной серы, то регулирующий эффект практически не проявляется и лишь при достаточно высоком (>0,5 вес. ч.) ее содержании молекулярная масса и растворимость серосодержащих полимеров оказываются непосредственно зависящими от количества серы в системе (рис. 6).

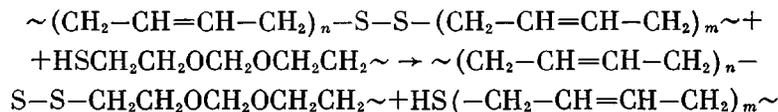
При расчете констант сополимеризации мономеров с серой по интегральному уравнению Майо и Льюиса установлено, что во всех случаях относительная активность серы близка к нулю, т.е. следует ожидать блочного распределения атомов серы по цепи. При этом, степень превращения мономеров невысока, в полисульфидных блоках содержится четыре и более атомов серы; при увеличении степени превращения их число понижается до двух. Присутствие серы приводит к сближению относительных констант сополимеризации основного и дополнительного мономеров, т.е. способствует формированию сополимеров с более четким чередованием звеньев, чем для бессерных аналогов.

Полученные при эмульсионной сополимеризации латексы серосодержащих полимеров обладают повышенной устойчивостью, пленки на их основе характеризуются более высокими когезионными показателями, что видно из сравнительных данных для серосодержащего и промышленного латексов, полученных при сополимеризации бутадиена с винилиденхлоридом.

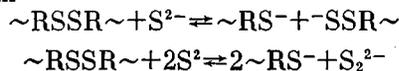
Латекс	опытный серосодержащий	промышленный ВХБ-70
Содержание сухого вещества, вес. %	28,0	30,0
pH	8,4	9,3
Размер частиц, нм	60,7	59,6
Поверхностное натяжение, мн/м	48,8	64,0
Адсорбционная насыщенность, %	38,9	44,5
Устойчивость к механическим воздействиям, % коагулюма	0	5,2
Прочность пленки при разрыве, МПа	0,6	0,4

Серосодержащие полимеры способны участвовать в реакциях расщепления по дисульфидным связям с образованием олигомеров с концевыми HS-группами. Наиболее эффективно расщепление осуществляется непосредственно в латексе. В табл. 6 показано изменение средневязкостной молекулярной массы и содержания HS-групп в полимере в зависимости от количества расщепляющего агента.

Особый интерес представляет расщепление серосодержащих полимеров полисульфидными линейными олигомерами, поскольку при этом в силу реакций межцепного обмена следует ожидать образование продуктов химической модификации. В основе этого предложенного нами впервые [27] способа лежит межцепной обмен



Процесс расщепления заметно ускоряется при использовании таких активаторов межцепных процессов, как сульфит или сульфид натрия (табл. 7). Применение Na_2S в качестве активатора межцепных процессов основано на реакциях



Одновременно активатор выполняет функцию десульфидирующего агента серосодержащего полимера, т.е. связывает свободную серу в полимере и понижает содержание серы в полисульфидном звене полимера до двух

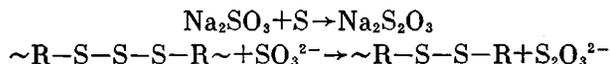


Таблица 6

Влияние количества сульфида натрия на молекулярную массу и содержание HS-групп в полимере

Количество Na ₂ S, вес. ч. на 100 вес. ч. полимера	\bar{M}_n^*	Содержание HS-групп, %
—	190 000	—
8	84 000	1,35
10	82 000	1,33
15	9000	1,40

* \bar{M}_n рассчитывали по формуле $\lg \bar{M}_n = \frac{1}{0,715} [\lg(\eta) - \frac{1}{0,715} \lg k]$ [26], где $k=3,37 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 7

Влияние природы активатора и соотношения полимеров на содержание меркаптогрупп в продуктах модификации

Количество серосодержащего полибутадиена, вес. ч. на 100 вес. ч. полисульфидного олигомера	Активатор межцепных процессов	Содержание серы в продуктах модификации, вес. %	Содержание HS-групп в продуктах модификации, вес. %
10	Na ₂ SO ₃ (10 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера)	30,80	1,53
40		19,18	0,69
60		26,78	0,89
100		29,33	1,00
10	N ₂ S (5 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера)	31,40	1,12
25		29,39	0,55
100		19,60	0,88

Таблица 8

Молекулярные характеристики полимеров

Полимер	\bar{M}_n (эбуллиометрически)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Полисульфидный олигомер	1300	1320	2610	9357	1,99
Серосодержащий полибутадиен	4000	4400	24 660	75 107	5,60
Продукт химической модификации	2255	2500	5060	17 697	2,02

* Рассчитано по данным ГПХ по программе, составленной А. Е. Тавриным.

Увеличение количества Na₂SO₃ и Na₂S приводит к заметному понижению молекулярной массы модифицированного полимера и повышению количества в нем HS-групп (рис. 7).

Известно, что реакции обмена или перераспределения полимерных сегментов в водных дисперсиях полисульфидных полимеров особенно легко осуществляются по типу анионного обмена меркаптид — дисульфид. Бертоцци, Девис и Феттес [28], изучая обменные процессы подобного рода, нашли, что чувствительным индикатором степени протекания таких реакций является изменение молекулярной массы. При использовании метода турбидиметрического титрования * удалось установить, что при проведе-

* Изучение межцепных обменных процессов методом турбидиметрического титрования проведено в институте органической и физической химии Казанского филиала АН СССР под руководством Б. Я. Тейтельбаума.

нии обменных процессов в массе вначале система бимодальна (рис. 8, кривые 2, 3), но по мере выдерживания компонентов при температуре 80° кривые титрования изменяют характер, однако обменная реакция проходит далеко не полностью, поскольку смесь проявляет склонность к расслаиванию. Иной характер носит межцепной обмен при проведении процесса в водной среде в присутствии 5 вес. % моносульфида натрия (рис. 9).

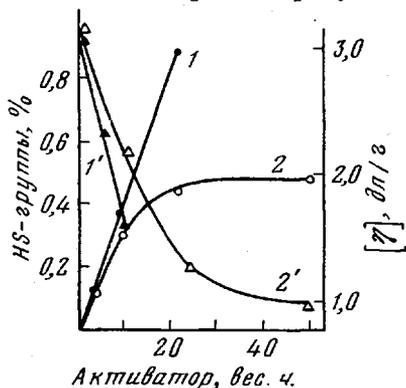


Рис. 7

Рис. 7. Влияние типа и количества активатора на предельное число вязкости (I' , $2'$) и содержание HS-групп (1 , 2) в продуктах модификации: 1 , $1'$ — Na_2S ; 2 , $2'$ — Na_2SO_3

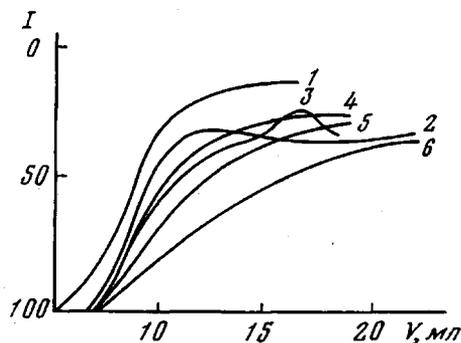


Рис. 8

Рис. 8. Кривые турбидиметрического титрования смесей серосодержащего полибутадиена и полисульфидного олигомера (соотношение 1:2 по весу; $C=0,01$ г/дл.; система хлороформ — метанол):

1 — серосодержащий полибутадиен; $2-6$ — смеси прогреты при 80° в массе в течение 0,5 (2); 1 (3); 3 (4); 5 (5); 10, 15 и 20 час. (6)

Реакция практически заканчивается через 1 час, система при хранении не расслаивается.

Используя различия в растворимости серосодержащего полибутадиена и полисульфидного олигомера, нам удалось разделить композиции на про-

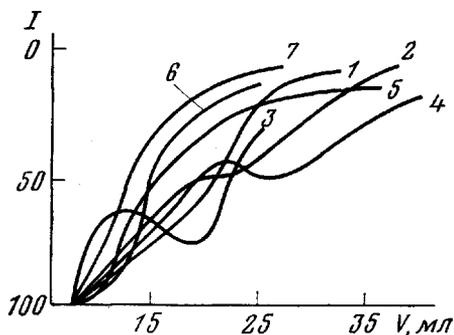


Рис. 9. Кривые турбидиметрического титрования (система бензол — метанол) смесей полисульфидного олигомера и серосодержащего полибутадиена (соотношение 10:1 по весу) при проведении обменного процесса в водной среде при 80° в присутствии Na_2S

1 — исходная смесь; $2-6$ — смеси, выдержанные при 80° в течение 5 (2); 10 (3); 20 (4); 40 (5) и 60 мин. (6); 7 — серосодержащий полибутадиен

дукт химической модификации и непревращенный полимер бутадиена. Продукт химической модификации, в отличие от серосодержащего полибутадиена, имеет коэффициент полидисперсности, близкий к двум (табл. 8), что характерно для полимеров, полученных при межцепных обменных процессах. Следовательно, по полидисперсности продукты химической модификации близки к исходному полисульфидному олигомеру. Они содержат двойные связи в цепи и концевые HS-группы; в процессе хранения таких композиций при комнатной температуре не происходит изменения содержания HS — групп и среднечисленной функциональности полимеров.

Соотношение полисульфидный олигомер : серо- содержащий полибутадиев (по весу)	1 : 0	1 : 1	1 : 2
Исходное содержание HS-групп, %	1,87	1,62	1,19
Содержание HS-групп после хранения в тече- ние 1 года при 25°	1,78	1,59	1,13
Среднечисленная функциональность	1,47	1,44	1,42

Такие модифицированные продукты подобно полисульфидным олигомерам хорошо отверждаются бихроматом натрия [29]. Их вулканизаты обладают повышенной адгезией к дюралю по сравнению с вулканизатами, полученными на основе промышленных полисульфидных олигомеров.

Таким образом, проведенные исследования расширяют существующие и открывают новые возможности синтеза реакционноспособных олигомеров путем регулируемой деструкции высокомолекулярных соединений. Установленные корреляции в отношении влияния различных факторов на процесс синтеза и функциональность олигомеров вносят новое в теорию и практику высокомолекулярных соединений.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
2. С. Д. Разумовский, Л. И. Реутова, Г. А. Нуазашвили, И. А. Тугорский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 194, 1127, 1970.
3. И. Н. Зарипов, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Е. А. Цыганов, В сб. Химия и технология элементорганических соединений и полимеров, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1972, вып. 1-2, стр. 139.
4. W. W. Veresnew, I. N. Saripow, P. A. Kirpitschnikow, Plaste und Kautschuk, 22, 397, 1975.
5. В. В. Береснев, И. Н. Зарипов, П. А. Кирпичников, В. А. Мязченков, В сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977, стр. 196.
6. В. В. Береснев, И. Н. Зарипов, П. А. Кирпичников, Каучук и резина, 1975, № 6, 6.
7. И. Н. Зарипов, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., 18, 2228, 1976.
8. А. К. Серобян, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, В сб. Химия и технология элементорганических соединений и полимеров, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1976, вып. 5, стр. 94.
9. А. К. Серобян, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Авт. свид. 554268, 1975; Бюлл. изобретений, 1977, № 14, 73.
10. А. К. Серобян, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Т. М. Комиссарова, А. Ф. Хуримова, Авт. свид. 594162, 1975; Бюлл. изобретений, 1978, № 7, 110.
11. В. В. Береснев, Е. А. Степанов, П. А. Кирпичников, Н. В. Лемаев, Р. Г. Мирзаянов, В. П. Кичигин, Авт. свид. 550402, 1974; Бюлл. изобретений, 1977, № 10, 63.
12. G. V. Shulz, Makromolek. Chem., 1, 94, 1947.
13. I. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
14. W. P. Baker, Пат. США 3225120, 1965; РЖХим, 1967, 5С189П.
15. P. I. Philip, Пат. США 3507865, 1970; РЖХим, 1971, 5С233П.
16. R. Donald, S. Whitaker, Пат. США 2535706, 1950; Chem. Abstrs, 45, 3424, 1951.
17. A. F. Shepard, A. Z. Hennl, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1355, 1934.
18. H. T. C. Wallace, Канад. пат. 504598, 1954; РЖХим, 1955, 73629П.
19. А. Л. Клебanskiй, N. Ja. Zukerman, L. P. Fomina, J. Polymer Sci., 30, 363, 1958.
20. Г. П. Гладышев, Г. В. Леплянин, Высокомолек. соед., А9, 2438, 1967.
21. P. D. Bartlett, D. S. Trifan, J. Polymer Sci., 20, 457, 1956.
22. P. D. Bartlett, H. I. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3969, 1952.
23. Г. В. Леплянин, Г. П. Гладышев, Изв. АН Каз. ССР, серия химич., 1968, № 18, 82.
24. Л. А. Аверко-Антонович, Р. А. Гарипова, В сб. Химия и технология элементорганических соединений и полимеров, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1974, вып. 3-4, стр. 3.
25. Р. А. Гарипова, Кандидатская диссертация, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1977.
26. А. И. Шагеништейн, Ю. П. Вырский, А. А. Правикова, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 11.
27. Л. А. Аверко-Антонович, Р. А. Гарипова, П. А. Кирпичников, Авт. свид. 520372, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 25, 78.

28. E. R. Bertozzi, F. O. Davis, E. M. Fetters, *J. Polymer Sci.*, 19, 17, 1956.
29. Р. А. Гарипова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Курпичников, В сб. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976, вып. 1, стр. 73.
-

SYNTHESIS AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF SOME REACTIONABLE OLIGOMERS

Kirpichnikov P. A.

Summary

The results on studying the controlled polymer degradation method for obtaining of oligomers with terminal reactive groups have been reviewed. Conditions of preparation structure and molecular characteristics of oligoisobutylenes prepared by ozonolysis of copolymers of isobutylene with dienes and polysulphide oligomers with terminal HS-groups synthesized by reductive splitting of copolymers of dienes hydrocarbons with sulphur with the aid of sodium sulphide or linear polysulphide oligomers, have been studied. It was shown that in the last case the chemical modification of polymers occurs together with chain rupture process. Such oligoisobutylenes with terminal carboxylic groups are used to synthesize of oligomers with end groups containing various heteroatoms, the latter have been studied as polyfunctional additives to lubricating oils. Polysulphide oligomers have been used to prepare various sealants.
