

УДК 541.64:547.481

## ФОРМИЛПРОИЗВОДНЫЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2004 г. М. И. Абдуллин\*, О. С. Куковинец\*, М. А. Каюмова\*,  
Н. Н. Сигаева\*\*, И. А. Ионова\*\*, Р. Р. Муслухов\*\*, В. Н. Забористов\*\*\*

\*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 СК”  
301840 Ефремов Тульской обл., ул. Строителей, 2

Поступила в редакцию 09.03.2004 г.  
Принята в печать 10.06.2004 г.

Парциальным озонолизом синдиотактического 1,2-полибутидена и последующим восстановлением пероксидов получены его формилпроизводные. С привлечением спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  изучена структура исходного и химически модифицированного полидиена. Изучено влияние степени функционализации полимера на его вязкостные характеристики, температуры текучести и стеклования.

Физико-механические свойства полимеров, условия их переработки и возможность практического применения во многом определяются количеством и типом функциональных групп, содержащихся в макромолекуле. Одним из приемов функционализации полимера является химическая модификация реакционноспособных групп макромолекул. Полимераналогичные превращения в приложении к полидиенам позволяют получать их новые аналоги за счет реакции по двойным углерод-углеродным связям, тем самым целенаправленно изменять физико-химические свойства исходного полимера.

По сравнению с 1,4-полидиенами синдиотактический 1,2-полибутиден относительно малоизучен, хотя и находит уже применение для производства некоторых материалов и изделий [1]. Для выявления перспективных областей использования синдиотактического 1,2-ПБ представляло интерес изучение его полимераналогичных превращений и свойств полученных модификаторов.

Цель настоящей работы – химическая модификация синдиотактического 1,2-ПБ за счет введения в состав макромолекул полимера альдегидных групп и изучение физико-механических

свойств полученных продуктов. В качестве исходного образца для модификации был использован синдиотактический 1,2-ПБ с вязкостью по Муни 30, имевший следующие характеристики: температура текучести  $T_t = 105^\circ\text{C}$ , температура стеклования  $T_c = -15^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 71600$ ,  $M_w/M_n = 1.8$  ( $M_n$  и  $M_w/M_n$  определены с помощью ГПХ), степень кристалличности 30%.

Введение альдегидных групп в макромолекулы синдиотактического 1,2-ПБ осуществляли через озонолиз полимера в растворе бензола с последующим восстановлением озонидов диметилсульфидом. Для озонирования использовали озонатор ТЛ-5К. Содержание озона в озонокислородной смеси контролировали иодометрически [2].

Микроструктуру исходного синдиотактического 1,2-ПБ и его формилпроизводных анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры записывали на приборе “Bruker AM-300” с рабочей частотой 300 МГц –  $^1\text{H}$  и 75, 47 МГц –  $^{13}\text{C}$ . Использовали 5%-ные растворы полимера в дейтерированном хлороформе, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Вязкость разбавленных растворов модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ измеряли

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

с помощью вискозиметра Уббелоде при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  в хлороформе. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  получали двойной экстраполяцией  $\eta_{уд}/c$  и  $\ln \eta_{отн}/c$  к  $c \rightarrow 0$ , где  $\eta_{уд}$  – удельная вязкость,  $c$  – концентрация раствора (г/дл) и  $\eta_{отн}$  – относительная вязкость [3].

Значения  $M_n$  модифицированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ находили методом ИТЭК [4]. В качестве растворителя использовали хлороформ, а эталонами служили растворы ПЭГ различной ММ.

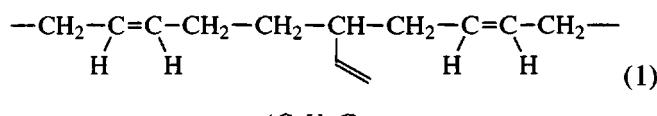
Динамический ТГА проводили с использованием дериватографа Q-1000 фирмы МОМ. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца – 100 мг, атмосфера – воздух.

Температуры текучести и стеклования определяли на термомеханической установке при нагрузке на образец 3.5 г/мм<sup>2</sup> и скорости нагревания 3 град/мин.

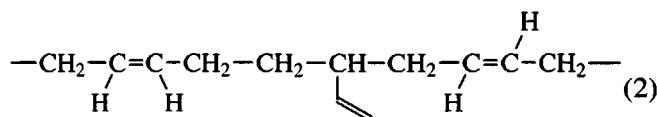
В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходного синдиотактического 1,2-ПБ присутствуют сигналы звеньев, характерных для продуктов 1,2-полимеризации диэна ( $V$ ): триплеты при 113.8–114.9 м.д. и дублеты в области 142.7–143.2 м.д. винильных групп, а также дублетные сигналы при 38.6–39.1 и триплеты при 41.2–41.9 м.д., относящиеся к метиновым и метиленовым группам линейных цепей макромолекул. В спектре синдиотактического 1,2-ПБ, записанного в режиме с широкополосной связью по протонам, наблюдаются сигналы конфигурационных мультиплетов атомов углерода  $V$ -звеньев, соответствующих *синдио*-, *изо*- и атактическим конфигурационным последовательностям. При этом в блоках синдиотактического 1,2-ПБ значительно преобладают синдиотактические последовательности звеньев. Похожую картину наблюдали и в работах [5, 6].

В углеродном спектре исходного образца имеются дублетные сигналы олефиновых атомов углерода в области 127.6–130.6 м.д., которые указывают на наличие *транс*-*T* и *цис*-*C* 1,4-звеньев. Содержание 1,4-звеньев, равное 16%, определяли из углеродного спектра исходного синдиотактического 1,2-ПБ, полученного с соблюдением условий количественного ЯМР  $^{13}\text{C}$  эксперимента

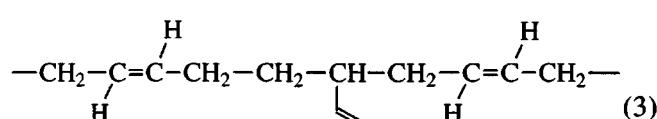
для подобных полимеров [7]. Наличие в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  дублетных сигналов двойной связи 1,4-звеньев: 130.61 м.д., соответствующих  $T-V$  и 127.64 м.д. –  $C-V$  диадным последовательностям, а также триплетного – 34.24 м.д. и дублетного при 43.82 м.д. указывают на наличие триадных сочетаний  $T$ ,  $C-V-T$ ,  $C$  следующих типов [8]:



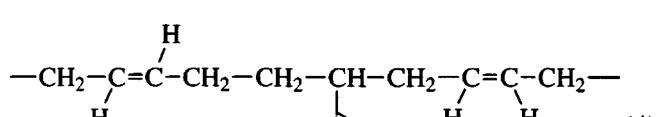
(C-V-C)



(C-V-T)

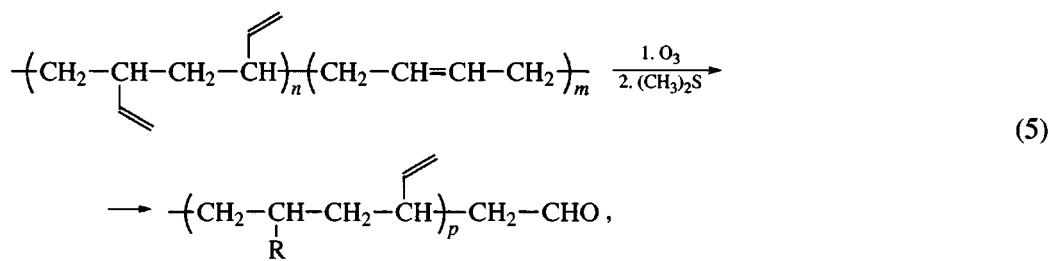


(T.V.D)



四三

Синтез синдиотактического 1,2-ПБ с различным содержанием альдегидных (формильных) групп осуществляли воздействием озона на исходный образец полимера с последующим восстановлением продуктов озонолиза диметилсульфидом. Степень озонирования варьировали изменением количества пропущенного через раствор полимера озона. Расчет реагентов проводился с учетом расщепления 5, 10, 15, 20 и 25% боковых двойных связей  $>\text{C}=\text{C}<$  в полимере. Процесс формирования альдегидных групп в макромолекулах синдиотактического 1,2-ПБ с учетом установленной для него микроструктуры может быть описан схемой



где R = CHO, CH=CH,

Данные ИК- и ЯМР-спектров однозначно указывают на присутствие альдегидной группы в макромолекулах модифицированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ. В ИК-спектре она проявляется в виде полосы поглощения при  $1725\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой растет с увеличением глубины озонирования с последующим восстановлением. Кроме того, в области  $2775\text{ см}^{-1}$  появляется обертон, также характерный для ИК-спектров альдегидов.

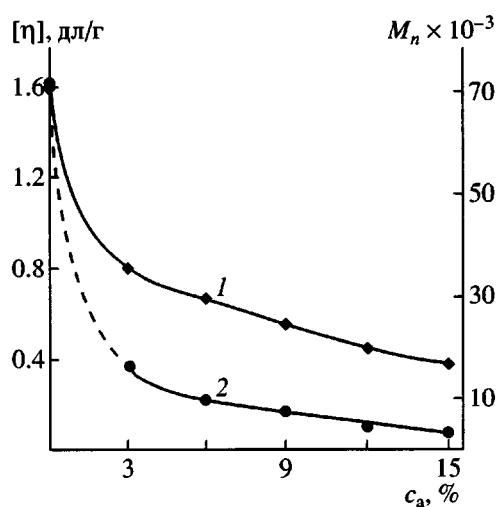
Наличие альдегидных групп в боковой цепи полимерной молекулы подтверждают характерные дублетные сигналы 201.08 и 201.37 м.д. в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и три уширенных синглета 9.45; 9.52; 9.58 м.д. альдегидного протона в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Различие хим. сдвигов протона и атома углерода альдегидной группы обусловлено, по-

видимому, различием экранирования протона и атома углерода в диастереомерных диадах:



Альдегидная группа вызывает смещение сигналов соседних с ней  $\alpha, \beta$ -атомов углерода и протонов полимерной цепи. Так, атом углерода метиновой группы при группе  $-\text{CHO}$  резонирует при 47.10 м.д., протон при этом атоме – 2.50 м.д. Сигналы атомов углерода двух  $\beta$ -метиленовых и двух  $\gamma$ -метиновых групп смещены в сильнопольную область сильного поля – 40.33 и 37.44 м.д. Содержание альдегидных групп определили из соотношения альдегидных протонов к протонам двойных связей полимера с учетом 1,2- и 1,4-звеньев в полимере. Мольное содержание групп  $-\text{CHO}$  в цепи полимера ниже предполагаемых и составляют 3, 6, 9, 12 и 15% соответственно.

Из рис. 1 следует, что с ростом содержания альдегидных групп в полимере значения характеристической вязкости и среднечисленной ММ падают. Так, при введении 3% альдегидных групп в образец синдиотактического 1,2-ПБ значение  $[\eta]$  уменьшается почти в 2 раза, а при содержании альдегидных групп 15% – уже в 4 раза и составляет 0.35 дL/g. Падение характеристической вязкости может быть связано как с изменением термодинамического сродства полимера к растворителю вследствие его химической модификации, так и с уменьшением ММ в процессе озонолиза за счет разрыва двойных углерод-углеродных связей в основной цепи полимера. Падение ММ имеет место при пропускании через полимер уже первых порций озона; в дальнейшем значение ММ меняется незначительно (рис. 1). На начальной стадии озонирования изменение ММ полимера следует связывать в первую очередь с разрывом внутренних углерод-углеродных двойных связей, образованных за счет 1,4-полимеризации мономера. Озонолиз по боковым двойным связям



**Рис. 1.** Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ в хлороформе при  $25^\circ\text{C}$  (1) и его  $M_n$  (2) от содержания альдегидных групп в полимере  $C_a$ .

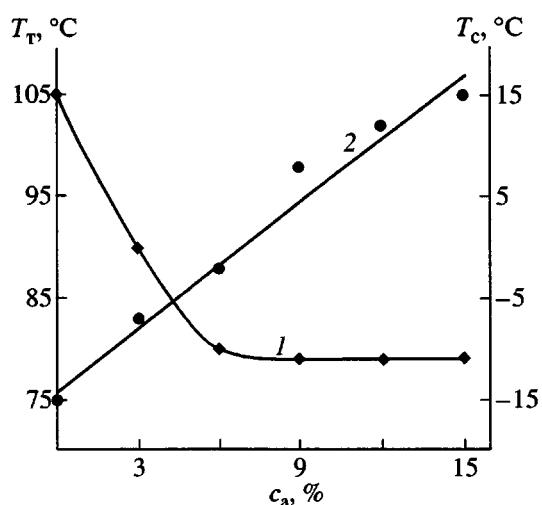


Рис. 2. Влияние содержания альдегидных групп в полимере  $c_a$  на  $T_t$  (1) и  $T_c$  (2) модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ.

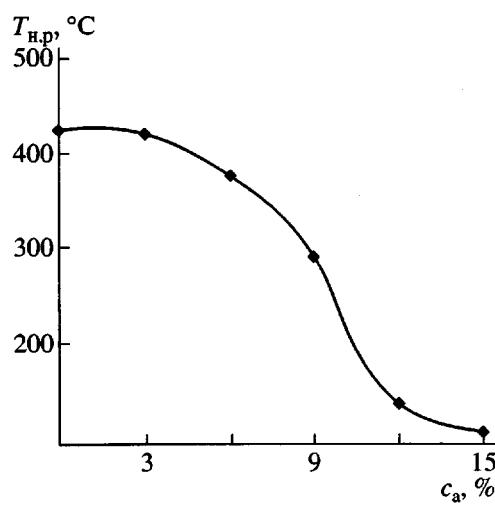


Рис. 3. Зависимость  $T_{h,p}$  модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ от содержания альдегидных групп в полимере  $c_a$ .

$>\text{C}=\text{C}<$  не должен существенно отражаться на величине ММ и изменении степени полимеризации  $\bar{P}_n$ . После исчерпания внутренних двойных связей увеличение степени озонирования синдиотактического 1,2-ПБ приводит только к росту содержания в макроцепях альдегидных групп, не оказывая сильного влияния на величину  $M_n$ .

Были изучены также термомеханические свойства химически модифицированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ. Как следует из экспериментальных результатов (рис. 2), функционализация синдиотактического 1,2-ПБ альдегидными группами вызывает существенное изменение значений  $T_t$  (кривая 1) и  $T_c$  (кривая 2). Так, при введении уже 3–6% альдегидных групп в полимер  $T_t$  падает на 25°C. При дальнейшем повышении содержания формильных группировок в составе макромолекул практически не вызывает изменения  $T_t$ . По-видимому, на температуру текучести в большей степени оказывает влияние уменьшение ММ полимера в процессе восстановительного озонирования внутренних двойных связей, а не количество альдегидных групп в составе макромолекул.

Одновременно с изменением  $T_t$  при модификации синдиотактического 1,2-ПБ происходит изменение и  $T_c$ , которая наоборот, увеличивается с ростом содержания альдегидных групп в полимере (рис. 2, кривая 2). Последнее, по-видимому, связано с изменением межмолекулярного взаимо-

действия и жесткости цепи при введении в состав макромолекул альдегидных группировок.

Термогравиметрическим анализом исходного и модифицированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ была определена температура начала разложения синтезированных полимерных продуктов. Зависимость температуры начала разложения от содержания альдегидных групп представлена на рис. 3. Модификация синдиотактического 1,2-ПБ формильными группировками оказывает заметное влияние на термостабильность полимера – увеличение содержания альдегидных групп в составе макромолекул приводит к падению температуры начала разложения  $T_{h,p}$  полимера. Очевидно, в данном случае на  $T_{h,p}$  оказывает влияние количество альдегидных групп в полимере, а не его ММ.

Таким образом, наличие реакционноспособных двойных связей  $>\text{C}=\text{C}<$  в макромолекулах синдиотактического 1,2-ПБ позволяет химически модифицировать полимер путем ведения в его структуру альдегидных группировок. Изменяя условия процесса модификации, можно варьировать степень функционализации 1,2-полидиена, регулировать тем самым физико-химические свойства полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zumonas I., Santee E.R., Harwood H.I. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 1. P. 129.

2. Лайтинен Г.А. Химический анализ. М.: Химия, 1966.
3. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
4. Бехли Е.Ю., Новиков Д.Д., Энтиелис С.Г. Новое в методах исследования полимеров / Под ред. Роговина З.А. М.: Мир, 1968.
5. Эскина М.В., Ловчиков В.А., Хачатуров А.С., Чурляева Л.А., Шибаева А.Н., Скуратов К.Д., Лобач М.И., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28. № 12. С. 887.
6. Suman P.T., Werstier D.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 8. P. 1963.
7. Randall J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 11. № 1. P. 33.
8. Claque A.D.H., Broekhoven J.A.M., Blaauw L.P. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 3. P. 348.

## Formyl Derivatives of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene

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

\* Bashkortostan 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 Rubber Plant Joint-Stock Company,

ul. Stroitelei 2, Efremov, Tula oblast, 301840 Russia

**Abstract**—Formyl derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene were prepared by its partial ozonolysis and subsequent reduction of the resulting peroxides. The structure of the initial and chemically modified polydiene was studied by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The effect of the degree of functionalization on the viscosity characteristics, flow temperature, and glass transition temperature of the polymer was examined.