

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 8, с. 1546–1552

УДК 541.64:547.551

### АРИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2008 г. М. А. Каюмова\*, О. С. Куковинец\*, Н. Н. Сигаева\*\*, Р. Р. Муслухов\*\*,  
В. Н. Забористов\*\*\*, В. П. Будтов\*\*\*\*, М. И. Абдуллин\*

\*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

\*\*\*\*Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.

Принята в печать 27.11.2007 г.

Изложены результаты изучения химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена путем взаимодействия полимера с ароматическими аминами в присутствии тетрахлоралюмината натрия  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ . С привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии установлена структура модифицированного 1,2-полидиена.

Химическая модификация полимеров – один из способов получения новых полимерных материалов. Для модификации удобны полимеры, содержащие в составе макромолекул реакционноспособные группировки, например ненасыщенные. К таким соединениям относятся прежде всего продукты полимеризации диенов. В отличие от 1,4-полидиенов химическая модификация 1,2-полидиенов остается практически не изученной. В этом плане перспективным объектом модификации является 1,2-полибутадиен, в составе макромолекул которого имеются группировки с двойными связями  $>\text{C}=\text{C}<$  как в основной цепи, так и в боковых группировках макромолекул. Поскольку в настоящее время химическая индустрия начинает осваивать производство 1,2-полибутадиенов, изучение химической модификации и фи-

зико-химических свойств продуктов модификации указанных полимеров несомненно актуально.

Цель настоящей работы – химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена путем введения в состав макромолекул ароматических аминных функциональных групп, изучение структуры и физико-химических свойств полученного полимера.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синдиотактический 1,2-ПБ со следующими характеристиками:  $M_n = 52600$ ,  $M_w = 116600$ ,  $M_w/M_n = 2.2$  ( $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_w/M_n$  определены методом ГПХ), степень кристалличности 18%.

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

Введение ароматических аминогрупп в состав макромолекулы 1,2-ПБ осуществляли алкилированием анилина, ацетанилида и N,N-диметиланилина синдиотактическим 1,2-ПБ в среде предельных углеводородов (нонан, декан). Алкилирование проводили при 120°C в присутствии комплексного катализатора – тетрахлоралюмината натрия  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ .

Микроструктуру исходного синдиотактического 1,2-ПБ и его производных анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры записывали на приборе "Bruker AM-300" с рабочей частотой 300 ( $^1\text{H}$ ) и 75.47 МГц ( $^{13}\text{C}$ ). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали с широкополосной связкой по протонам в режиме JMOD. Использовали 5%-ные растворы полимера в дейтерированном хлороформе, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Спектральные характеристики исходных реагентов: N,N-диметиланилин – спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ ): с 151.2, д113.2, д129.5, д117.2, 40.1 ( $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}}$ ): д6.6, т7.2, т6.7, 2.5 ( $\text{CH}_3$ ). Ацетанилид – ( $\delta_{\text{C}}$ ): с 139.4, д121.7, д131.1, д124.0, с 172.1, к23.8; ( $\delta_{\text{H}}$ ): д7.5, д7.3, т7.1, с 2.2 ( $\text{CH}_3$ ), 5.3 ( $\text{NH}$ ). Анилин – ( $\delta_{\text{C}}$ ): с 148.1, д116.5, д129.9, ( $\delta_{\text{H}}$ ): д6.5, т7.1, т6.8, 7.5 ( $\text{NH}_2$ ).

Вязкость разбавленных растворов исходного синдиотактического 1,2-ПБ и его производных измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  в хлороформе. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  получали двойной экстраполяцией  $\eta_{\text{уд}}/c$  и  $\ln\eta_{\text{отн}}/c$  к  $c \rightarrow 0$ , где  $\eta_{\text{уд}}$  – удельная вязкость,  $c$  – концентрация раствора (г/дл) и  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость [1].

Значения среднемассовой молекулярной массы  $M_w$ , среднеквадратичного размера макромолекул ( $\bar{R}^2$ ) $^{1/2}$  и второго вириального коэффициента  $A_2$  модифицированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ определяли методом светорассеяния [1].

Светорассеяние растворов полимеров измеряли с помощью автоматического фотометра "Fica-50" фирмы "Fica ARZ" (Франция). Источником света служила ртутная лампа в комбинации со светофильтрами, дающая монохроматический пучок

( $\lambda = 546$  нм). В качестве эталона использовали бензол, элеевская постоянная которого равна  $16.3 \times 10^{-6}$  для  $\lambda = 546$  нм при  $25^\circ\text{C}$ , растворитель – хлороформ.

Фракционирование модифицированного 1,2-ПБ осуществляли методом дробного осаждения метанолом из 1%-ного раствора в тетрахлорметане. Для предотвращения окисления в раствор полимера добавляли ионол.

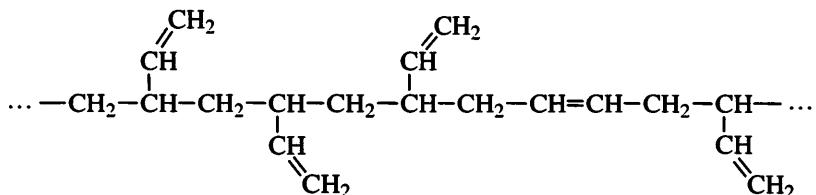
Значения констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка в хлороформе для синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом, рассчитывали из зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M_w$  методом наименьших квадратов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микроструктуры исходного синдиотактического 1,2-ПБ проводили с использованием литературных данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  полибутиденов с 1,2- и 1,4-звеньями [2, 3]. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимера присутствуют характеристические сигналы, содержащиеся в макропептиках 1,2-звеньев: 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 м.д. и триплеты при 41.2–41.9 м.д., относящиеся соответственно к метиновым и метиленовым группам линейной цепи макромолекул. Кроме того, в углеродном спектре исходного образца наблюдается группа дублетных сигналов олефиновых атомов углерода в области 127.6–130.6 м.д., что указывает на наличие в составе макромолекул 1,4-транс- и 1,4-цис-звеньев. Образование групп сигналов каждого из атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  с широкополосной связкой от протонов связано с конфигурационным различием винильных звеньев, а также с разным сочетанием винильных и цис- и транс-звеньев в диадах исходного синдиотактического 1,2-ПБ. Количество 1,4-звеньев определяли из углеродного спектра исходного синдиотактического 1,2-ПБ, полученного с соблюдением условий количественного ЯМР  $^{13}\text{C}$  эксперимента для подобных полимеров [4]. Исходя из результатов спектро-

скопии ЯМР  $^1\text{H}$  в составе макромолекул использованного в работе синдиотактического 1,2-ПБ содержание 1,4-*транс*- и 1,4-*цик*-звеньев составляло ~10 мол. %.

Согласно спектральным данным, строение макромолекул исходного синдиотактического 1,2-ПБ можно представить со статистическим распределением 1,4-*цик*- и 1,4-*транс*-звеньев:



Структурный анализ функционализированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ проводили путем сравнения их спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  и спектров модифицирующих агентов ( $\text{N},\text{N}$ -диметиланилина, ацетанилида и анилина) со спектрами исходного полимера.

В спектрах ЯМР функционализированного ароматическими аминами синдиотактического 1,2-ПБ присутствует набор сигналов атомов углерода в области 120–150 м.д. и протонов в области 7–8 м.д. ароматических колец. Так, в углеродном спектре синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом, наблюдается два синглетных сигнала 136.8 и 141.6 м.д. и два дублета при 131.2 и 124.3 м.д. фенильных групп и 173.4 (синглет) и 23.5 м.д. (квартет амидной группы). В протонном спектре присутствуют сигналы ароматических протонов при 6.9 и 7.6 м.д. и 2.1 м.д. группы  $\text{CH}_3$  амида.

Сравнение экспериментально полученных величин хим. сдвигов с аддитивными расчетными значениями указывает на то, что процесс электрофильного замещения протекает преимущественно в *пара*-положение бензольного кольца.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полидиена, подвергнутого взаимодействию с  $\text{N},\text{N}$ -диметиланилином, имеются сигналы ароматических протонов в пределах

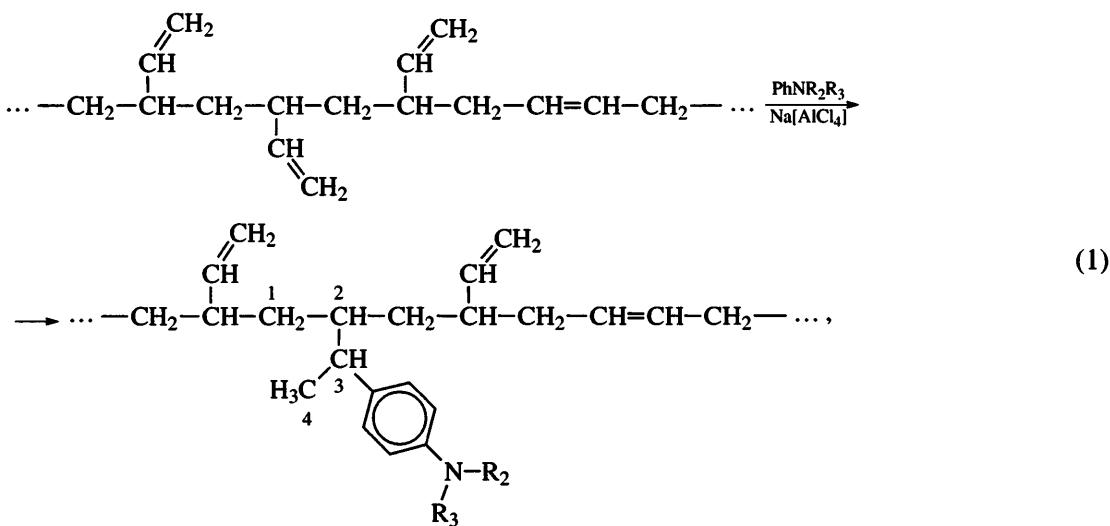
6.9–7.8 м.д., а также двух метильных групп при 2.7 м.д. В углеродных спектрах изученных функционализированных полимерных продуктов присутствуют два дублетных сигнала при 48.2 и 44.6 м.д., а также квартет при 18.1 и тройплет при 36.3 м.д., соответствующие атомам углерода 1–4 (приведенная ниже схема (1)) модифицированных звеньев синдиотактического 1,2-ПБ.

В ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдается полоса в области 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для ароматического кольца. Кроме того, в ИК-спектрах синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом, появлялась полоса поглощения при 1720  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для связи  $>\text{C}=\text{O}$  [5], а в спектрах полимерных продуктов, модифицированных анилином, наблюдается поглощение в области 3420  $\text{cm}^{-1}$ , характерное для первичной аминогруппы [5].

Принципиально реакция модификации синдиотактического 1,2-ПБ азотсодержащими ароматическими заместителями может протекать с участием как винильных групп, так и двойных связей  $>\text{C}=\text{C}<$ , присутствующих в основной цепи полимерных молекул. Однако величина хим. сдвигов и мультиплетность сигналов спектров ЯМР свидетельствуют о функционализации полимера только по метиновому атому ( $\alpha$ -атому угле-

рода) винильных групп. Учитывая, что 1,4-*транс*- и 1,4-*цик*-звенья в составе макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ содержатся в основном в виде единичных структурных звеньев, отсутствие арил-

аминогрупп в указанных мономерных последовательностях, по-видимому, связано со стерическими затруднениями взаимодействия ароматических аминов с двойными связями >C=C< основной цепи:



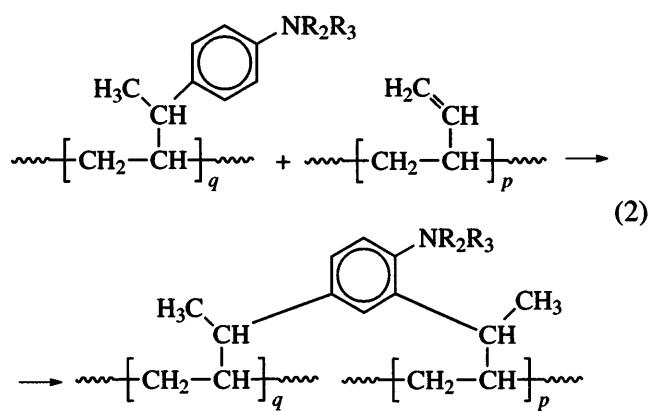
где  $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{CO}-\text{CH}_3$ ;  $R_2 = R_3 = \text{H}$ .

Таким образом, взаимодействие ароматических аминов с синдиотактическим 1,2-ПБ осуществляется главным образом по боковым винильным группам, а двойные углерод-углеродные связи в основной цепи макромолекулы полидиена остаются практически не затронутыми.

Повышение концентрации модифицирующего агента в реакционной массе (по крайней мере в пределах 0.04–0.22 моль/л), согласно спектрам ЯМР модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ, не приводило к существенному росту интенсивности характеристических сигналов углерода в области 120–150 м.д. и протонов при 7–8 м.д. ароматических колец. Следовательно, увеличения относительного количества ариламино-групп на макромолекулу полимера не происходило. Содержание функциональных групп во всех случаях не превышало ~8 мол. % вне зависимости от концентрации модифицирующего агента в реакционной смеси.

Наблюдаемая картина, по-видимому, связана с тем, что взаимодействие ароматических аминов с синдиотактическим 1,2-ПБ не останавливается на стадии образования монозамещенного аромати-

ческого кольца, а происходит дальнейшее алкилирование ароматического амина 1,2-ПБ, т.е. развиваются внутри- и межмолекулярные реакции функционализированных звеньев макромолекул модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ с винильными группами, например по схеме, представленной ниже.



Известно, что межмолекулярные реакции, как правило, сопровождаются изменением среднеквадратичного размера макроклубка и изменением средней ММ полимера. В связи с этим были изучены молекулярные характеристики синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ароматическими аминами.

**Таблица 1.** Влияние природы ароматического амина на некоторые характеристики модифицированного синдиотактического 1,2-полибутадиена

Опыт, №	Концентрация реагента в реакционной смеси, моль/л	$[\eta]$ (хлороформ, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ , Å	$A_2 \times 10^8$ , см <sup>3</sup> /г <sup>2</sup> моль	$\frac{\bar{h}^2}{M_w} \times 10^{15}$ , см <sup>2</sup>
1	1,2-ПБ	1.57	90	1010	11.4	7.0
1,2-ПБ, модифицированный N,N-диметиланилином						
2	0.04	1.64	390	1450	1.0	3.0
3	0.07	1.67	670	1480	1.5	2.0
4	0.11	1.69	710	1530	1.0	2.0
5	0.22	1.77	1300	1600	0.5	1.0
1,2-ПБ, модифицированный ацетанилидом						
6	0.04	1.60	310	1020	0.1	2.0
7	0.07	1.63	780	1090	0.1	1.0
8	0.13	1.65	1350	1120	-0.7	1.0
9	0.15	1.69	1560	1230	-0.7	1.0
1,2-ПБ, модифицированный анилином						
10	0.06	1.63	130	1040	5.0	2.0
11	0.07	1.70	230	1590	3.6	1.0
12	0.11	1.83	560	1820	2.7	1.0
13	0.19	2.05	720	2080	2.5	1.0

Установлено, что независимо от химической природы вводимой в состав макромолекул 1,2-полидиена ариламиногруппы с увеличением количества модифицирующего реагента в реакционной массе происходит рост  $M_w$ , среднеквадратических размеров макромолекулярных клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  и

характеристической вязкости  $[\eta]$  в хлороформе модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ (табл. 1).

На основании экспериментальных результатов можно утверждать, что процесс модификации синдиотактического 1,2-ПБ ароматическими аминами сопровождается межмолекулярными реакциями функционализированных звеньев макромолекул полидиена с винильными группами макроцепей. Однако подобные межмолекулярные реакции могут приводить к образованию как разветвленных, так и линейных полимерных цепей.

С целью установления структуры функционализированных макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ выполнено фракционирование образцов полимера, модифицированных аминами. Во всех случаях выход фракций составлял 92–95%; изменения микроструктуры фракций зафиксировано не было. Результаты фракционирования и молекулярные характеристики выделенных фракций приведены в табл. 2.

На рис. 1а показана зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от  $M_w$ , полученная на основании экспериментальных результатов, пред-

**Таблица 2.** Фракционирование синдиотактического 1,2-полибутадиена, модифицированного ацетанилидом (табл. 1, образец 8)

Фракция, №	Мольная доля фракции	$[\eta]$ (хлороформ, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ , Å
Исходный образец		1.2	1350	1120
1	0.397	1.3	3850	3050
2	0.194	0.9	2760	2740
3	0.021	0.7	—	—
4	0.065	0.6	2070	2640
5	0.117	0.6	1650	2330
6	0.066	0.4	950	1460
7	0.020	0.3	—	—
8	0.032	0.3	190	730
9	0.087	0.2	—	—

ставленных в табл. 2. Линейный вид зависимости свидетельствует об отсутствии в макромолекулах модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ длинноцепных разветвлений. Следовательно можно полагать, что взаимодействие функционализированных ароматическими аминами звеньев с винильными группами макроцепей протекает в основном по концевым группам с образованием линейных макромолекул.

Из зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M_w$  для выделенных фракций синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом (рис. 1б), были рассчитаны значения констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка в хлороформе:  $K = 11.1 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.46$ .

Одним из параметров, характеризующих взаимодействие полимера с растворителем, является второй вириальный коэффициент  $A_2$  [1]. При введении в состав макромолекул 1,2-полидиена ариламиногрупп значительно уменьшается величина второго вириального коэффициента относительно  $A_2$  по сравнению с исходным полимером (табл. 1). Это указывает на ухудшение термодинамического сродства модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ по отношению к хлороформу.

Введение в макромолекулы полимера полярных заместителей способно заметно влиять на гибкость макромолекулы. Одной из характеристик гибкости макромолекул является приведенный квадрат размера макромолекулы, представляющий отношение среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы  $\bar{h}^2$  к среднемассовой молекулярной массе  $\bar{h}^2/M_w$  [1]. Можно было ожидать, что введение объемных заместителей в макромолекулы полимера будет способствовать увеличению статистической жесткости макроцепей. Однако из экспериментальных результатов, представленных в табл. 1, видно, что значения  $\bar{h}^2/M_w$  для синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного N,N-диметиланилином, ацетанилидом или анилином, уменьшаются, что свидетельствует об увеличении термоди-

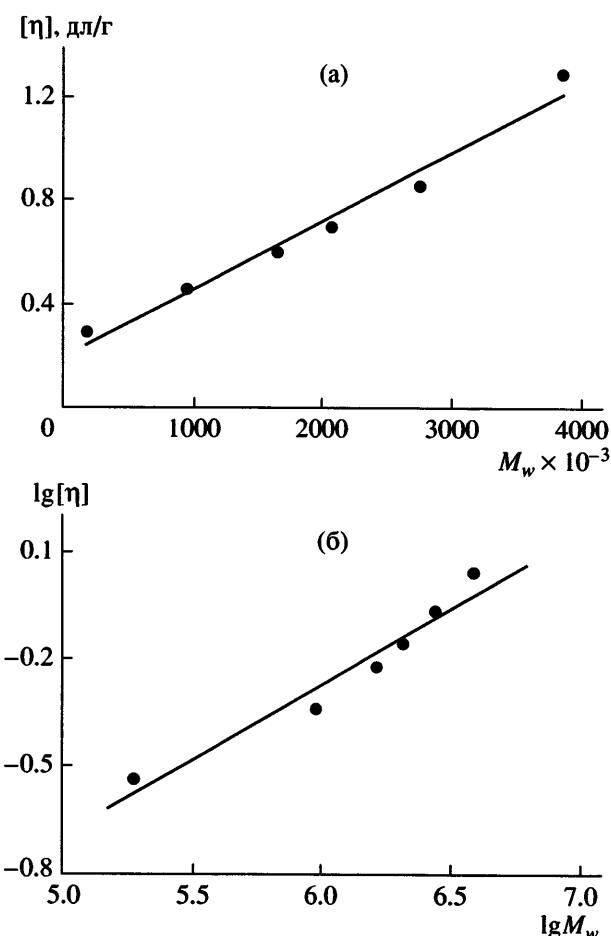


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  фракций модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ от  $M_w$  фракций (а) и также зависимость в логарифмических координатах (б). Растворитель хлороформ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

намической гибкости макромолекул с введением в ее состав ариламиногрупп. Уменьшение параметра  $\bar{h}^2/M_w$  при модификации синдиотактического 1,2-ПБ следует связывать с ухудшением термодинамического сродства полимера к растворителю (второй вириальный коэффициент  $A_2$  уменьшается), поскольку величина  $\bar{h}^2$  зависит от природы растворителя и определяется взаимодействием полимер–растворитель.

Таким образом, показана возможность модификации синдиотактического 1,2-ПБ ароматическими аминами в присутствии комплексного катализатора  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ . Введение в состав

макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ ариламиногрупп приводит к увеличению термодинамической гибкости макроцепи и ухудшению термодинамического сродства полимера к хлорсодержащим растворителям. Модификация сопровождается ростом среднеквадратичного размера макромолекулярных клубков и  $M_w$ , однако образования длинноцепных разветвлений не наблюдается. Последнее обусловлено протеканием межмолекулярных реакций концевых функционализированных звеньев модифицированного 1,2-ПБ с концевыми винильными группами макроцепей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
2. Elgert K.F., Quack G., Stutzl B. // Polymer. 1975. V. 16. P. 154.
3. Quack G., Fetters L.J. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 11. № 2. P. 369.
4. Randall J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 11. № 1. P. 33.
5. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.

## Arylamino-Derivatives of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene

**М. А. Kayumova<sup>a</sup>, О. С. Kukovinets<sup>a</sup>, Н. Н. Sigaeva<sup>b</sup>, R. R. Muslukhov<sup>b</sup>,  
V. N. Zaboristov<sup>c</sup>, V. P. Budtov<sup>d</sup>, and M. I. Adbullin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Bashkir State University,

ul. Mingazheva 100, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

<sup>b</sup> Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

<sup>c</sup> OAO Efremovskii Zarod SK,

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

<sup>d</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia

e-mail: gip@anrb.ru

**Abstract**—The chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene via interaction of the polymer with aromatic amines in the presence of sodium tetrachloroaluminate Na[AlCl<sub>4</sub>] has been studied. With the use of IR and NMR spectroscopy data, the structure of the modified 1,2-polydiene has been examined.