ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **64, №2, 2011** Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.763.2 + 661.7:547.462.3-312(083.74)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА К ПОЛИХЛОРОПРЕНУ

Л. А. ХАЧАТРЯН, С. Г. КАЗАРЯН, З. Г. ГРИГОРЯН, Г. С. ГРИГОРЯН и А. Ц. МАЛХАСЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул А.Манукяна, 1
Факс: (37410) 554541; E-mail: amalkhasyan@ysu.am

Поступило 11 XI 2010

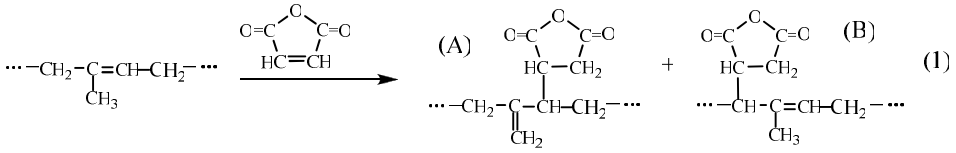
Изучена возможность осуществления реакции присоединения малеинового ангидрида к полихлоропрену при 130-190°С. Выход аддукта в отдельных опытах достигает 11-13 % молей на взятый полихлоропрен. Продукт реакции – прозрачный светло-коричневый каучукообразный материал, не растворим в углеводородах, хорошо растворим в малополярных органических растворителях – диоксане, ацетоне, амилацетате и дибутилфталате. Образование аддукта доказано ИК-спектрами, а также реакцией титрации карбоксильных групп каучука. Измерением ионообменной активности полимера установлено максимальное значение статической обменной ёмкости до 2,5-2,8 *мг·экв/г*. Аддукт характеризуется хорошей эластичностью, адгезией к стеклу и металлу.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 11.

Получение новых видов полимерных материалов путем химической модификации полимеров является одним из эффективных направлений развития химии полимеров [1]. Известно, что реакции малеинового ангидрида (МА) с полиеновыми полимерами, изопреновым и бутадиеновым каучуками позволяют модифицировать их химические и физико-химические свойства и получать разнообразные виды полимерных продуктов, которые характеризуются новыми ценными свойствами и широко используются в промышленности [1-3].

Малеиновый ангидрид является хорошо известным электрофильным реагентом. Описаны его реакции с ненасыщенными полимерами,

протекающими при 130-240°С и приводящими к привитым сополимерам. Обычно реакции прививки МА к каучукам инициируют по термическому или радикальному механизмам, в последнем случае реакцию инициируют перекисными инициаторами или азобисизобутиронитрилом (АИБН). Реакция с термическим механизмом инициирования протекает предпочтительно с атакой МА по двойной связи полимера и её перемещением (А), так называемый «еновый синтез» [4], а реакция, инициированная радикальными инициаторами, протекает предпочтительно по механизму замещения аллильных атомов водорода остатками янтарного ангидрида (В) [3].



(1)

В частности, при реакции МА с *цис*-полиизопреном получаются каучуки, плохо растворяющиеся в углеводородных растворителях, нетермопластичные, сохраняющие способность к вальцеванию, каландрованию и шприцеванию. Они вулканизуются серой, а получаемые вулканизаты эластичны, отличаются высоким сопротивлением старению и многократным деформациям. Соответственно представляет теоретический и практический интерес осуществление аналогичной реакции с полихлоропреном.

Для получения карбоксилсодержащих хлоропреновых латексов обычно применяют акриловые кислоты. Однако известны также работы по применению дикарбоновых кислот и их ангидридов при синтезе карбоксилсодержащих полихлоропренов [5-7]. Для применения в обувной промышленности в качестве адгезива был получен сополимер МА с хлоропреном, который при содержании до 3 *масс.ч.* МА на 100 *масс.ч.* хлоропрена характеризовался улучшенными адгезионными, коллоидно-химическими и физико-механическими свойствами [8]. Эти данные показывают целесообразность изучения возможности присоединения МА к полихлоропрену, особенно с учетом того, что,по имеющимся у нас литературным данным, сообщений об осуществлении этой реакции нет.

В то же время в производстве хлоропрена на заводе “Наирит” всегда были актуальны проблемы разработки методов использования некондиционного хлоропрена-мономера и полихлоропрена, а также переработки коагулюмов от процесса полимеризации [9]. Таким образом, наша задача заключалась в получении методом прививки МА к полихлоропрену новой модификации хлоропренового каучука с улучшенными устойчивостью к старению, прочностью, адгезионными и,по возможности, с катионообменными свойствами.

Экспериментальная часть

Был использован промышленный полихлоропрен марки ДП без очистки, в присутствии стабилизатора. Образец растворим в бензоле, толуоле, хлорбензоле, амилацетате и дибутилфталате, набухает в керосине, смесях (1:1) амилацетат + керосин и дибутилфталат + керосин.

Образцы полихлоропрена перед использованием подвергают вальцеванию в течение 10 *мин*, после чего готовят 20% раствор в хлорбензоле, амилацетате или дибутилфталате. При использовании керосина реакцию проводят с вальцованными, нарезанными (размерами примерно 2(2 *см*) и набухшими в течение 16-4 *ч* кусками каучука, взятыми в отношении полихлоропрен : керосин 20 : 100.

МА применяют марки “ч.д.а.” без дополнительной очистки. Реакцию присоединения МА проводят при 130-190°С. Содержание МА в реакционной шихте варьируют в пределах 10-80 *масс. ч.* на 20 *масс. ч.* полихлоропрена. Время реакции изучено в интервале 6-18 *ч*, реакцию останавливают при появлении признаков структурирования полимера. После завершения реакции растворитель испаряют, сухой остаток промывают бензолом, горячей водой и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 70°С до постоянного веса.

В качестве растворителей испытаны хлорбензол, додекан, *мета*-ксилол, керосин (температура начала кипения 200°С), амилацетат и дибутилфталат.

Степень прививки МА к полихлоропрену, в течение реакции и в конце её, определяют методом омыления полимера водным раствором едкого натра с последующей титрацией карбоксильных групп [10].

ИК-спектры получают на приборе “ИКС 29”. Спектры твердых образцов снимают в вазелиновом масле на пластинках KBr в области 4000-400 $см^{-1}$.

Статическую ионнообменную емкость (***Пе***) полихлоропрена привитого МА (ПХП+МА) определяют по методике [11].

Результаты и их обсуждение

МА не растворяется в углеводородных растворителях, и при его добавлении к раствору полихлоропрена (16,7 % в бензоле) полимер коагулирует. МА и полихлоропрен осаждаются и при разбавлении раствора додеканом. Растворителями, в которых могут одновременно растворяться и МА, и полихлоропрен, являются диоксан, амилацетат и дибутилфталат. В бензоле, хлорбензоле, додекане и керосине МА не растворим, однако расплавляется при нагревании реакционной смеси свыше 60°С, после чего реакционная смесь становится гомогенной.

Конец реакции определяют визуально по резкому увеличению вязкости реакционной смеси и прилипанию полимеров к стенкам реактора и мешалке. При охлаждении до комнатной температуры реакционная смесь становится желеобразной.

После удаления растворителя продукт реакции – ПХП+МА, представляет собой каучукообразный прозрачный материал от светло-желтого до коричневого цвета. ПХП+МА хорошо растворим в диоксане, амилацетате, ацетоне и циклогексаноне и не растворим в бензоле, толуоле, керосине и других углеводородных растворителях. При длительном хранении ПХП+МА структурируется и становится нерастворимым.

Изменение растворимости и физико-химических свойств полимера коррелирует с изменениями в ИК-спектре полимера – накоплением полярных карбонильных, эфирных, ангидридных и карбоксильных групп (рис.).

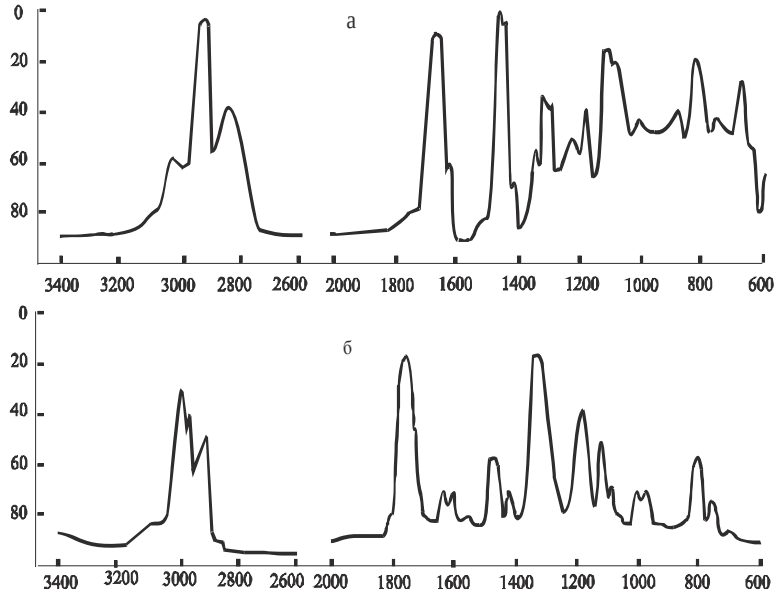


Рис. ИК-спектры: а – полихлоропрен, б – продукт реакции ПХП+МА

ИК-спектр исходного полихлоропрена (рис. а) имеет полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям хлорвинильных групп ($R_1ClC{=}CHR_2$) 3026, 890, 825 и 680 *см*$^{-1}$, соответственно, валентным колебаниям двойных связей ν(>C=C<) и ν(>C=CH_2) 1660 и 1637 *см*$^{-1}$. Углеводородная цепь полимера характеризуется валентными и деформационными колебаниями ν(CH_2) 2926, 2857, δ(CH_2) 1353, 1345, 1305 *см*$^{-1}$, ν(C–C) 1113 и 1080 *см*$^{-1}$ и δ(CH_2) 1447, 1432, 1353,1345, и 778 *см*$^{-1}$. Колебания связей C–Cl, вероятно, характеризуются полосами при 1226, 1201, 667 и 650 *см*$^{-1}$.

В ИК-спектре ПХП+МА (рис. б), проявляются интенсивные полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей ν(C=O) 1700-1725 *см*$^{-1}$, лактонным группам ν(C–O) 1290, δ(C–O) 1075 *см*$^{-1}$ (опыт №3, степень присоединения МА 6,7%). Полосы колебаний хлорвинильных групп 3060, 840, двойных связей 1660, 1650, 1580 *см*$^{-1}$ проявляются слабее, полосы колебаний связей в группе HCCl 1226 и 667-650 *см*$^{-1}$ существенно уменьшаются. Полосы колебаний углеводородной цепи полимера ν(CH_2) 2970, 2950, 2860, δ(CH_2) 1460-1380, 1350, 1120, ν(C–C) 1120 и 1075 *см*$^{-1}$ и (CH_2) 950, 925 *см*$^{-1}$ претерпевают различные изменения.

При хранении образца полимера ПХП+МА на открытом воздухе в ИК-спектре появляются слабые широкие полосы поглощения гидроксильных ν(OH) 3000-3600 *см*$^{-1}$ и карбоксильных ν(COO^-) 1400 *см*$^{-1}$ групп. Таким образом, ИК-спектр ПХП+МА в основном соответствует ожидаемым изменениям строения полимера.

Наиболее характерные результаты опытов приведены в таблице.

Опыт №1 демонстрирует протекание реакции полихлоропрена с МА после удаления растворителя – бензола, в расплаве МА при 170±5°С. При этой температуре из расплава в течение 1 *ч* отгоняется бензол, каучук набухает и поглощает расплавленный МА. При завершении опыта, после охлаждении реакционной массы, комок разделяется на каучук и порошкообразный МА. Промытый толуолом и горячей дистиллированной водой от непрореагировавших МА и МК продукт реакции анализируют на содержание COOH-групп и ионообменную активность.

Опыты №2-5 демонстрируют протекание реакции в керосине при 135-190°С. В керосине (фракция с температурой кипения выше 200°С) оба реагента нерастворимы, но при нагреве свыше 80°С оба компонента расплавляются, и реакция протекает в гомогенном растворе. При 135°С через 12 *ч* нагрева и перемешивания реакционной шихты (оп. №2) начинается осаждение из раствора мягкого, прозрачного каучука в керосиновой эмульсии с диспергированными МА и полихлоропреном. Через 18 *ч* комок аддукта прилипает к мешалке и стенкам реактора. После выделения из керосина получают продукт – ПХП+МА, не - растворимый в толуоле и растворимый в ацетоне и диоксане. По данным титрации очищенного полимера, степень присоединения *п* равна 2,2 *мол.*%.

При 155°С через 18 *ч* реакции степень присоединения достигает 6,7 *мол.*% (оп. №3). Полученный привитый каучук мягкий, прозрачный, осаждается на мешалке.

Таблица

Присоединение МА к полихлоропрену

№ опыта	Растворитель	Отношение ПХП : МА : растворитель	Температура, °С	Степень присоединения, *п*, *мол.*%			***Пе***, *мг·экв/г*, 12 *ч*
				6 *ч*	12 *ч*	18 *ч*	
1	в расплаве МА	20 : 80	170 ±5		5,8		1,3
2	керосин	20 : 10 : 100	135 ±5	2,0	2,2	2,4	0,5
3	керосин	20 : 20 : 100	155 ± 5	2,2	5,1	6,7	1,5
4	керосин	20 : 20 : 100	170 ± 5	5,9	12,3	13,4	2,8
5	керосин	20 : 40 : 100	190 ± 5		7,6		1,6
6	хлорбензол	20 : 10 : 100	133		2,1	2,2	0,5
7	хлорбензол + керосин	20 :10 :50 : 50	133-153		3,1		0,7
8	амилацетат	20 : 20 : 100	153		5,3		1,2
9	дибутилфталат	20 : 10 : 100	190 ± 5		11,0		2,5
10	керосин *	20 : 20 : 100	162-140		4,5		1,1
11	керосин**	20 : 40 : 100	190 ± 5		2,2		0,5

* – опыт с 1 % АИБН; ** – опыт с фентиазином и коагулюмом.

При 170°С через 12 *ч* получают светло-коричневый прозрачный аддукт, который к концу реакции темнеет, структурируется, налипает на мешалку и стенки реактора (оп.№ 4). В течение опыта заметно отщепление HCl, а также белый дым, который отличен от хлористого водорода. Очищенный полимер имеет степень присоединения ***п*** = 12,3 *мол.*%.

При температуре 190°С (оп.№ 5) течение реакции присоединения МА к полихлоропрену меняется. Отмечается обильный белый дым. Липкий гелеобразный аддукт через 12 *ч* в виде комка оседает на мешалке. Каучук ПХП+МА темно-коричневый, прозрачный, мягкий. Степень присоединения понижается до 7,6 *мол.*%.

В опытах №6,7 использованы растворители, обеспечивающие растворимость полихлоропрена и эмульгацию МА (хлорбензол и хлорбензол + керосин). Опыт №6 проведен при температуре кипения хлорбензола 133°С. Реакционная смесь до конца опыта – прозрачная гомогенная жидкость, которая затвердевает при охлаждении, и из неё выделяется кристаллический порошок смеси МА и МК. Получен прозрачный светлый каучук со степенью присоединения 2,2 *мол.*%.

Опыт №7 проведен в смеси хлорбензола и керосина. Опыт начинают при температуре кипения хлорбензола 133°С, после его отгонки реакцию продолжают при 153-155°С. Реакционная смесь начинает структурироваться через 10-12 *ч*. Полученный аддукт ПХП+МА растворим в ацетоне и дает прочную прозрачную пленку с хорошей адгезией к стеклу и металлу.

Очищенный полимер имеет степень присоединения *п* = 3,1 *мол.*%.

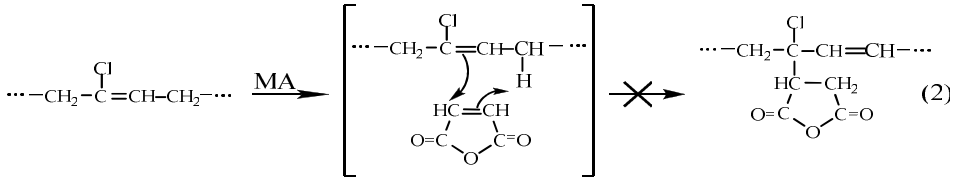
В опытах №8, 9 использованы амилацетат и дибутилфталат – растворители, обеспечивающие растворимость как полихлоропрена, так и МА. Соответственно реакции прививки МА к ПХП проведены в гомогенных полярных апротонных растворителях, и осаждения продукта ПХП+МА в течение реакции не происходит. Опыт № 8 проводят при температуре кипения амилацетата 153°С, а опыт в растворе дибутилфталата – при 190°С. Выделение аддукта ПХП+МА из растворов амилацетата или дибутилфталата (т.кип. 153 и 284°С, соответственно) осуществляют перегонкой в вакууме при 82°/40 и 130°/5 *мм рт ст*, соответственно. Степень присоединения ***n*** = 5,3 *мол.*% в растворе амилацетата и 11,1 *мол.*% в дибутилфталате.

Как показывает сравнение опытов в керосине и полярных растворителях, последние не имеют существенного преимущества, максимальные степени присоединения достигнуты в дибутилфталате *n*= 11,0 *мол.*% при 190°С и в керосине *n*=12,3 *мол.*% при 170°С.

Опыт №10 проведен в соответствии с рекомендациями работ [2,3], в керосине при начальной температуре 170°С, с радикальным инициатором АИБН. В течение реакции наблюдались интенсивные деструктивные процессы с образованием обильной флегмы и понижением температуры в реакторе до 140°С. Выход аддукта уменьшается до 4,5%.

Опыт №11, также в соответствии с рекомендациями работ [2,3], проведен в присутствии ингибитора радикальных реакций – фентиазина при 170°С. Как и ожидалось, интенсивность деструктивных процессов уменьшается. Одновременно уменьшается выход аддукта до 2,2 *мол.*%.

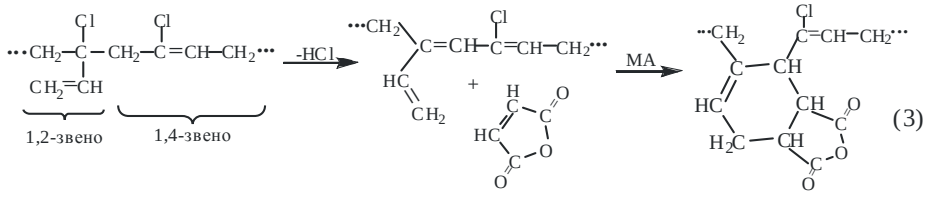
Из данных таблицы можно сделать определенные выводы. Во-первых, несомненно, МА не реагирует с основной цепью полихлоропрена, в которой метиленовые группы чередуются с хлорвинильными. Если бы реакция (2) могла реализоваться, то ее выходы при 133-153°С были бы заметно выше и возрастали с увеличением времени реакции (опыты №2,6,7). В подавлении реакции присоединения МА к полихлоропрену по реакции «енового синтеза» (1А), по-видимому, большую роль играет электрофильный характер и экранирующий эффект атомов хлора.



(2)

Во-вторых, в структуре полихлоропрена имеются фрагменты, которые могут присоединять МА при сравнительно низких температурах в количествах до 2-3% (опыты № 2,6,7). Можно предположить, что эта

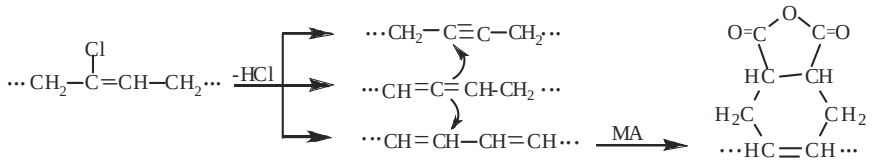
реакция протекает за счет звеньев 1,2-присоединения хлоропрена, количество которых в эмульсионном полихлоропрене достигает 2-3%. Течение реакции в этом случае можно представить в виде последовательных реакций дегидрохлорирования и диенового синтеза (3).



(3)

Даже незначительное число аллильных атомов хлора в цепи полихлоропрена делает полимер менее устойчивым к термическим воздействиям. Отщепление HCl от звеньев 1,2-присоединения хлоропрена приводит к образованию сопряженных полиеновых фрагментов в полимере. И последующая реакция полиена с МА может дать до 2-3% циклических продуктов присоединения МА по реакции Дильса-Альдера (3) [8].

Дальнейшее повышение температуры в интервале 155-190°С, по-видимому, инициирует отщепление атомов хлора при двойной связи. В результате в полимере может возникнуть некоторое количество полиеновых фрагментов в цисоидной конформации, к которым МА способен присоединяться по механизму диенового синтеза.



(4)

Результаты опытов при 160-190°С подтверждают возможность осуществления описанных процессов. При этом низкие степени прививки МА можно объяснить образованием в результате термического дегидрохлорирования полихлоропрена низкими выходами диеновых структур.

Таким образом, опыты по присоединению МА к полихлоропрену позволяют предположить, что реакции протекают по диеновым фрагментам молекулы полимера, возникающим вследствие отщепления HCl. Вначале реакция идет за счет отщепления аллильных, а в дальнейшем, вероятно, по местам отщепления винильных атомов хлора, при условии формирования в полимере диеновых структур с цисоидной конформацией.

Выделенные из растворов и тщательно очищенные образцы привитого полихлоропрена испытывались также в качестве ионообменных материалов. Полученные результаты показывают, что из-за низкой сте-

пени присоединения МА полимер недостаточно активен. Высокую степень активности полимера можно было ожидать при реализации механизмов присоединения МА к хлорвинильным группам. Тогда степень присоединения могла бы достигать *п* = 100-200 *мол.*%, а показатель *Пе* (статическая обменная емкость) – превышать 50 *мг*(*экв*/*г*. Однако опыты показывают, что ни радикальный механизм реакции присоединения, ни согласованный механизм реакции енового синтеза полихлоропрена с МА [3,4,8] в изученных условиях не реализуются.

ՄԱԼԵԻՆԱԹԹՎԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻՆ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Զ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մալեինաթթվի անհիդրիդի քլորոպրենին միացման ռեակցիան 130–190°C ջերմաստիճանում: Միացման արգասիքի ելքը առանձին փորձերում հասնում է 11–13 մոլ.% ըստ վերցրած քլորոպրենի: Ռեակցիայի արգասիքը թափանցիկ բաց շագանակագույն կաուչուկանման զանգված է, որը չի լուծվում ածխաջրածիններում, լավ լուծելի է ապրոտոնային բևեռացված օրգանական լուծիչներում՝ դիօքսան, ացետոն, ամիլցետատ և դիբուտիլֆտալատ: Միացման արգասիքների առաջացումը ապացուցված է ԻԿ սպեկտրներով և կաուչուկի կարբօքսիլային խմբերի տիտրման ռեակցիայով: Չափված է պոլիմերի ստատիկ իոնափոխանակման ունակությունը՝ 2,5–2,8 մգ(էկվ/գ: Միացման արգասիքը բնորոշվում է լավ էլաստիկությամբ և աղգեզիայով մետաղի կամ ապակու նկատմամբ:

STUDY OF THE ADDITION REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE TO POLYCHLOROPRENE

L. A. KHACHATRYAN, S. G. GHAZARYAN, Z. G. GRIGORYAN, G. S. GRIGORYAN and A. Ts. MALKHASSYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: amalkhasyan@ysu.am

The possibility of an addition reaction of maleic anhydride to polychloroprene at 130-190°C is studied. The yield of adduct in some experiments reaches 11-13% *moles* on polychloroprene. The reaction product – a clear light brown rubbery material, is insoluble in hydrocarbons, soluble in low-polar organic solvents – dioxane, acetone, amyl acetate and dibutyl phthalate. Adduct formation is proved by IR-spectra, as well as by titration reaction of carboxyl groups of rubber. By measuring the ion-exchange activity of polymer is determined the maximum value of the static exchange capacity of up to 2,5-2,8 *mg·eq/g*, adduct is characterized by good elasticity, adhesion to glass and metal.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Химические реакции полимеров / под ред. Е.Фетиса, М., Мир, 1967, т. 2, с. 183.

[2] *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. М., Химия, 1983, с. 64.

[3] *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* Химия эластомеров. М., Химия, 1981, 176.

[4] Химия алкенов / под ред. С.Патая, Л., Химия, 1969, с. 65, 549.

[5] Заявка 59-210917, Япония, 1985/ РЖХ, 1985, 19С394П.

[6] Заявка 35053,60, ФРГ 1986/ РЖХ, 1987, 8С 505П.

[7] Заявка 61-275316, Япония, 1987/ РЖХ, 23С454П.

[8] *Налбандян З.Т., Согомонян А.А., Лалаян Р.Г.* // Журнал прикладной химии Армении, 1998, №1, с.5.

[9] *Бадасян Е.Б., Рахманькова Т.Н.* Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. М., Химия, 1971, с. 87.

[10] *Берлин А.А., Асеева Р.М., Асеев Ю.Г.* // ВМС, 1965, т. 7, №12, с. 2057; 1963, т. 5, №9, с. 1354.

[11] ГОСТ 20255.1 – 89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости.