



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 456 303** (13) **C1**

(51) МПК
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 8/18 (2006.01)
C08C 19/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011107650/04, 28.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.02.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.02.2011

(45) Опубликовано: 20.07.2012 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: А. Konietzny, U. Biethat «Zur Anlagerung von Dichlorcarben an niedermolekulare cis- und Vinyl-cis-Polybutadiene» // Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1978, Vol.74, P.61-79, Nr.1176. RU 2083592 C1, 10.07.1997. RU 2073019 C1, 10.02.1997. RU 2177008 C2, 20.12.2001. US 4182813 A1, 08.01.1980. JP 58111803 A, 04.07.1983. EP 816398 B1, 14.08.2002.

Адрес для переписки:

450074, г.Уфа, ул. З. Валиди, 32, ГОУ ВПО БашГУ, начальнику патентного отдела Г.С. Шангараевой

(72) Автор(ы):

Глазырин Андрей Борисович (RU),
Абдуллин Марат Ибрагимович (RU),
Хабирова Дина Фанилевна (RU),
Муслухов Ренат Рафаилович (RU)

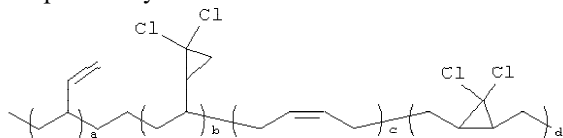
(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Башкирский государственный университет" (ГОУ ВПО БашГУ) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ГРУППЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полимеров формулы (1), содержащих дихлорциклопропановые группы в основной цепи и боковых звеньях макромолекул



(1)

Способ заключается во взаимодействии атактического 1,2-полибутадиена с хлороформом и водным раствором щелочного металла в присутствии четвертичной аммониевой соли в качестве катализатора межфазного переноса при температуре 40-50°C

в течение 2-6 ч, отличающийся тем, что синтез проводят при мольном соотношении 1,2-полибутадиен: CHCl_3 :NaOH: катализатор, равном 1:4-14:1,5-2:0,001-0,002. В качестве исходного полимера используют атактический 1,2-полибутадиен со среднечисловой молекулярной массой M_n от 20000 до 70000, содержанием в макромолекулах звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации 60-75 и 25-40 мол.% соответственно. Технический результат - получение полимерных продуктов со степенью функционализации (содержанием дихлорциклопропановых групп) до 98%, содержанием звеньев (a+b) от 60 до 75 мол.% и молекулярной массой более 20000 а.е.м. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 8/18 (2006.01)
C08C 19/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2011107650/04, 28.02.2011**(24) Effective date for property rights:
28.02.2011

Priority:

(22) Date of filing: **28.02.2011**(45) Date of publication: **20.07.2012 Bull. 20**

Mail address:

**450074, g.Ufa, ul. Z. Validi, 32, GOU VPO
BashGU, nachal'niku patentnogo otdela G.S.
Shangaraevoy**

(72) Inventor(s):

**Glazyrin Andrej Borisovich (RU),
Abdullin Marat Ibragimovich (RU),
Khabirova Dina Fanilevna (RU),
Muslukhov Renat Rafailovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
"Bashkirskij gosudarstvennyj universitet" (GOU
VPO BashGU) (RU)**

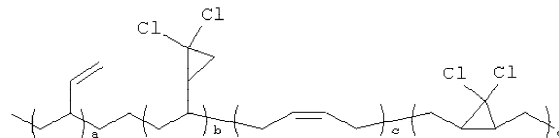
(54) METHOD OF PRODUCING POLYMERS CONTAINING DICHLOROCYCLOPROPANE GROUPS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves reaction of atactic 1,2-polybutadiene with chloroform in aqueous solution of an alkali metal in the presence of a quaternary ammonium salt as a phase-transfer catalyst at temperature 40-50°C for 2-6 hours, characterised by that synthesis is carried out in molar ratio 1,2-polybutadiene:CHCl₃:NaOH:catalyst equal to 1:4-14:1.5-2:0.001-0.002. The starting polymer used is atactic 1,2-polybutadiene with

number-average molecular weight Mn from 20000 to 70000, content of 1,2- and 1,4-polymerisation links in macromolecules

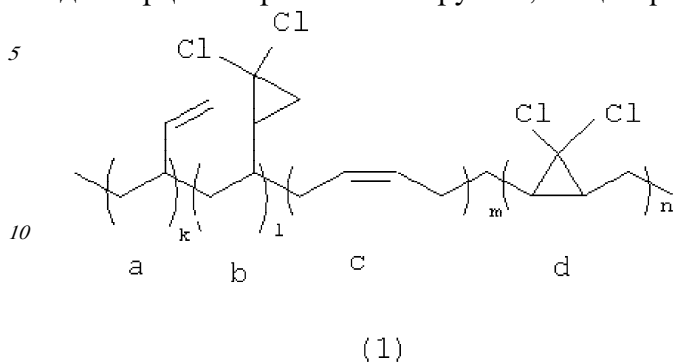


of 60-75 and 25-40 mol %, respectively.

EFFECT: obtaining polymer products with high degree of functionalisation.

2 cl, 1 tbl, 7 ex

Изобретение относится к области высокомолекулярных соединений, в частности к получению полимерных продуктов, содержащих в составе макромолекул дихлорциклопропановые группы, общей формулы (I):



15 Данные полимерные продукты представляют сополимеры, содержащие дихлорциклопропановые группы в боковых звеньях (b) и в основной цепи (d) макромолекул, а также двойные углерод-углеродные связи в боковых звеньях (a) и в основной цепи (c). Полимерные продукты (1) могут найти применение в составе

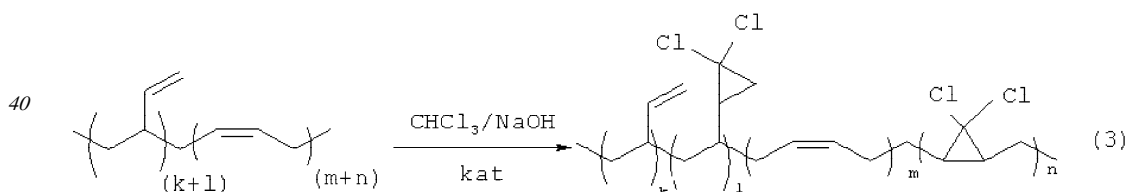
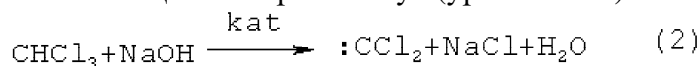
20 клеевых композиций, герметиков, лакокрасочных материалов, в качестве модификаторов и антипиренов в различных композициях термопластов и эластомеров.

Известны способы получения полимерных продуктов (1) химической модификацией полибутадиенов, содержащих в составе макромолекул звенья 1,2- и 1,4- полимеризации 1,3-бутадиена. Полибутадиены, являющиеся исходным сырьем для

25 получения полимеров (1), синтезируют полимеризацией 1,3-бутадиена на комплексных катализаторах [Патент РФ 2177008, кл. C08F 136/06, C08F 36/06, C08F 36/04, C08F 4/70; опубл. 20.12.2001. Патент США 4182813, кл. C08F 136/06, C08F 36/00, C08F 4/00; опубл. 08.01.1980. Патент РФ 2139299, кл. C08F 136/06; опубл. 10.10.1999].

30 Способ получения полимеров формулы (1) основан на генерировании дихлоркарбена действием водного раствора гидроксида натрия на хлороформ в присутствии катализатора межфазного переноса (уравнение 2) и последующим его присоединении *in situ* к двойной связи полибутадиена с образованием полимерного

35 продукта, содержащего дихлорциклопропановые группы в боковых звеньях и в основной цепи макромолекул (уравнение 3):



45 Известен способ [патент РФ 2073019, кл. C08F 8/18, C08F 19/18; опубл. 10.02.1997] получения полимеров, содержащих дихлорциклопропановые группы, заключающийся во взаимодействии цис-1,4-полибутадиена с хлороформом и водным раствором щелочного металла в присутствии катализатора межфазного переноса, в качестве

50 которого используют четвертичную аммониевую соль или третичный амин. Реакцию проводят в углеводородном растворителе (толуол, бензин, циклогексан или их смесь) при температуре 20-40°C в течение 0,5-4 часов при мольном соотношении полибутадиен: CHCl₃:NaOH: катализатор, равном 1:1-3:0,3-2:0,002-0,2. Полученный полимерный продукт отмывают водой, а затем выделяют методом водной дегазации.

Степень функционализации (содержание дихлорциклопропановых групп) полимера составляет от 10 до 80 мол. %.

Однако данный метод не позволяет получать полимеры формулы (1) с общим содержанием боковых звеньев (a+b) более 10 мол. %.

5 Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ (А.Кониетзны, U.Biethat «Zur Anlagerung von Dichlorcarben an niedermolekulare cis- und Vinyl-cis-Polybutadiene» // Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1978, Vol.74, P.61-79, Nr.1176) получения полимеров, содержащих дихлорциклопропановые группы, основанный на
10 взаимодействии 1,2-полибутадиена (1,2-ПБ) с хлороформом и водным раствором щелочного металла в присутствии катализатора межфазного переноса, в качестве которого используют четвертичную аммониевую соль или третичный амин. В данном методе для получения модифицированных полимерных продуктов используют
15 низкомолекулярные 1,2-полибутадиены атактического строения со среднечисловой молекулярной массой M_n от 790 до 1800 а.е.м. и содержанием 1,2-звеньев не более 52%. Реакцию проводят при температуре 40-50°C в течение 2-6 часов при мольном соотношении 1,2-полибутадиен: $CHCl_3$:NaOH: катализатор, равном 1:2-3:0,5-2:0,001-0,005. Степень функционализации полимера составляет от 20 до 92 мол. %.

20 Однако данный метод имеет ряд серьезных ограничений:

- данным методом нельзя получать полимеры формулы (1) с общим содержанием боковых звеньев (a+b) более 52%, свойства которых существенно отличаются от свойств полимеров, описанных в прототипе;

25 - метод не позволяет получать модифицированные полимерные продукты с молекулярной массой M_n более 2000, а получаемые полимеры представляют собой высоковязкие жидкости, что ограничивает возможности их практического применения;

30 - получаемые данным методом модифицированные 1,2-полибутадиены вследствие низкой молекулярной массы характеризуются малым комплексом физико-механических свойств; ввиду низкой прочности модифицированные полимеры могут найти лишь ограниченное применение.

Технической задачей настоящего изобретения является способ получения полимерных продуктов формулы (1), содержащих дихлорциклопропановые группы в основной цепи и в боковых звеньях макромолекул и отличающихся от полимеров,
35 описанных в прототипе:

- составом полимерного продукта - суммарное содержание в полимере боковых 1,2-звеньев (a) и 1,2-звеньев, модифицированных дихлорциклопропановыми группами (b), составляет не менее 60 мол. %;

40 - более высокой молекулярной массой ($M_n \geq 20000$), которая может быть целенаправленно изменена в широком интервале значений в зависимости от требований к полимерному продукту;

- более широким комплексом физико-механических свойств (модифицированные полидиены представляют собой твердые полимерные продукты).

45 Указанная техническая задача достигается тем, что при взаимодействии 1,2-полибутадиена с хлороформом и водным раствором щелочного металла в присутствии четвертичной аммониевой соли в качестве катализатора межфазного переноса при температуре 40-50°C в течение 2-6 часов, в качестве 1,2-полибутадиена
50 используют атактический 1,2-полибутадиен со среднечисловой молекулярной массой M_n от 20000 до 70000 и содержанием в макромолекулах звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации 60-75 и 25-40 мол. % соответственно, а синтез проводят при мольном соотношении 1,2-полибутадиен: $CHCl_3$:NaOH: катализатор, равном 1:4-14:1,5-2:0,001-

0,002.

Заявляемый способ позволяет получать полимерные продукты формулы (1) со степенью функционализации (содержанием дихлорциклопропановых групп) от 20 до 98% и среднечисловой молекулярной массой M_n от 30000 до 80000.

При реализации предлагаемого способа использовали промышленные образцы 1,2-полибутадиена, в частности полимеры производства ОАО «Ефремовский завод СК». Образцы 1,2-полибутадиена очищали переосаждением в системе хлороформ - этанол, далее полимер промывали спиртом и сушили под вакуумом при 60°C до постоянной массы.

В качестве катализатора межфазного переноса применяли четвертичные аммониевые соли, как триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ); диметилбензил ($C_{10}C_{18}$ -алкил) аммонийхлорид (катамин АБ).

Данное изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В стеклянный реактор, снабженный перемешивающим устройством, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 3,0 г (55,6 ммоль) 1,2-полибутадиена, добавляли 16,6 г (222,4 ммоль) хлороформа и перемешивали до растворения. Использовали атактический 1,2-полибутадиен со среднечисловой молекулярной массой $M_n=20000$ и содержанием звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации 70 и 30 мол.% соответственно. К полученному раствору добавляли 0,024 г (0,11 ммоль) катализатора - ТЭБАХ, нагревали до 50°C и при интенсивном перемешивании дозировали 8,9 г (111,2 ммоль) 50%-ного водного раствора гидроксида натрия. Мольное соотношение 1,2-ПБ: $CHCl_3$:NaOH: катализатор составляло 1:4:2:0,002. Синтез проводили при интенсивном перемешивании реакционной массы при 50°C в течение 4 часов. Затем отделяли органический слой и дважды промывали его водой. Полимер из органической фазы осаждали спиртом и сушили в вакууме при 60°C. Полученный полимер представляет собой твердый продукт с содержанием хлора 50,8 масс.%, что соответствует степени функционализации полимера 98%, имеет среднечисловую молекулярную массу $M_n=30000$, содержание звеньев (a+b) составляет 70%.

Содержание хлора в полимере определяли сжиганием по Шенигеру (Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1975. - 208 с.).

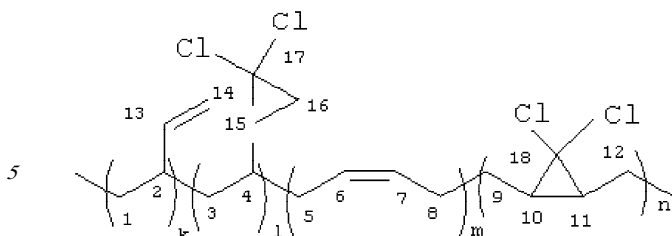
Степень функционализации полимера рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{w(Cl)}{w_p(Cl)} \cdot 100\%$$

где: $w(Cl)$ - фактическое содержание хлора в полимере, масс.%; $w_p(Cl)$ - расчетное количество хлора в полимере при 100%-ной функционализации двойных связей, масс.%. ($w_p(Cl)$ для дихлорциклопропанированных производных 1,2-ПБ составляет 51,8 масс.%).

Содержание звеньев (a) и (c) в исходном 1,2-полибутадиене и звеньев (b) и (d) в модифицированном полимере определяли методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Количественные ЯМР ^{13}C эксперименты проводили в режиме с широкополосной развязкой от протонов и задержкой между импульсами 12 секунд. Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на спектрометре «Broker AM-300» с рабочей частотой 75,46 МГц, растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Отнесение сигналов (м.д.) в спектре ЯМР ^{13}C модифицированного полимера приведено ниже:



Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 35.58 (т, C1); 40.26 (д, C2); 35.06 (т, C3); 45.70 (д, C4); 27.43-
 32.54 (т, C5, C8, цис + транс); 127.92-133.23 (д, C6, C7, цис + транс); 31.53 (т, C9, C12);
 32.93 (д, C10, C11); 148.83 (д, C13); 115.36 (т, C14); 48.83 (д, C15); 27.56 (т, C16); 60.83 (с,
 C17); 65.90 (с, C18).

Примеры 2-7. Все операции проводили в соответствии с примером 1. Результаты
 экспериментов приведены в табл.1.

Из полученных результатов следует, что использование в качестве исходного
 полимера атактического 1,2-полибутадиена со среднечисловой молекулярной массой
 ниже 20000 не позволяет получить модифицированный 1,2-ПБ в твердом агрегатном
 состоянии (пример 6). Использование исходного продукта с молекулярной массой
 более 70000 приводит к резкому снижению степени функционализации получаемого
 модифицированного полимера (пример 5). Проведение синтеза при мольном
 соотношении 1,2-ПБ: CHCl_3 менее чем 1:4 не обеспечивает достижение необходимой
 степени функционализации получаемого модифицированного полимера (пример 7).
 Данное обстоятельство обусловлено тем, что при указанном мольном соотношении
 количество хлороформа недостаточно для растворения исходного полимера.
 Увеличение мольного соотношения 1,2-ПБ: CHCl_3 более чем 1:14 приводит к
 перерасходу хлороформа. Оптимальным является мольное соотношение 1,2-ПБ: NaOH ,
 равное 1:1,5-2. Снижение расхода гидроксида натрия менее, чем соотношение 1:1,5,
 приводит к снижению степени функционализации получаемого модифицированного
 полимера. При этом количество гидроксида натрия недостаточно для генерирования
 требуемого количества дихлоркарбена (по уравнению 2). Мольное соотношение 1,2-
 ПБ: катализатор, равное 1:0,001-0,002, обеспечивает протекание процесса с
 достаточной скоростью. Таким образом, проведение синтеза при мольном
 соотношении 1,2-полибутадиен: CHCl_3 : NaOH : катализатор, равном 1:4-14:1,5-2:0,001-
 0,002, обеспечивает оптимальное протекание процесса получения полимерных
 продуктов, содержащих в составе макромолекул дихлорциклопропановые группы.

Предложенный способ получения полимерных продуктов формулы (1) позволяет
 синтезировать модифицированные полимеры, имеющие по сравнению с прототипом:

- иной состав - содержание звеньев (a+b) составляет 60-75 мол.%;
- существенно более высокую молекулярную массу M_n от 30000 до 80000 а.е.м.;
- представляющие собой твердые полимерные продукты.

Предлагаемый метод дает возможность целенаправленного получения полимерных
 продуктов (1) заданного состава, с определенной степенью функционализации и
 молекулярной массой - в зависимости от требований, предъявляемых к полимеру, и
 тем самым получать полимерные продукты с более высоким комплексом физико-
 механических свойств, что существенно расширяет возможности их практического
 применения (позволяет использовать в тех областях, где низкомолекулярные
 полимеры не могут быть применены). Получаемые по предлагаемому способу
 модифицированные полимеры могут найти самостоятельное применение в качестве
 основы для производства различных материалов и изделий или использоваться в

составе различных полимерных композиций в смеси с термопластами и эластомерами.

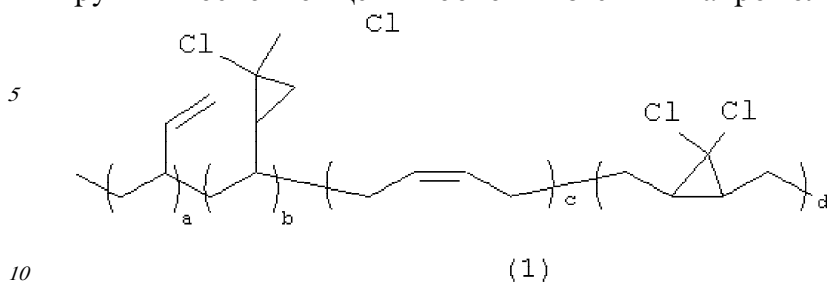
Таблица 1

Результаты экспериментов по синтезу полимерных продуктов (1)

№ п/п	Наименование показателей	Прототип	№ примера						
			1	2	3	4	5	6	7
1	Характеристика исходного 1,2-полибутадиена: - M_n - содержание, мол.%, 1,2-звеньев 1,4-звеньев	790	20000	40000	55000	70000	80000	10000	70000
			70	75	65	60	65	70	60
			30	25	35	40	35	30	40
2	Условия реакции: - температура, °С - продолжительность, час - молярное соотношение 1,2-ПБ : хлороформ : NaOH : кат-р - катализатор	40 5 1:2:2:0,001 ТЭБАХ	50 6 1:4:2:0,002 ТЭБАХ	50 2 1:8:1,5:0,001 Каталин АБ	40 5 1:12:2:0,001 ТЭБАХ	50 3 1:14:2:0,002 ТЭБАХ	50 3 1:8:2:0,002 ТЭБАХ	50 3 1:4:2:0,002 ТЭБАХ	50 3 1:3:2:0,002 ТЭБАХ
3.	Характеристика модифицированного 1,2-полибутадиена: - M_n - содержание хлора, % масс. - степень функционализации, % - содержание звеньев (a+b), мол.%, - агрегатное состояние	- 41,5 80 52 вязкая жидкость	30000 50,8 98 70 твердое вещество	45000 7,8 15 75 твердое вещество	65000 16,0 31 65 твердое вещество	80000 28,5 55 60 твердое вещество	83000 5,2 10 65 твердое вещество	15000 33,7 65 70 вязкая жидкость	71000 2,1 4 60 твердое вещество

Формула изобретения

1. Способ получения полимеров формулы (1), содержащих дихлорциклопропановые группы в основной цепи и боковых звеньях макромолекул



путем взаимодействия атактического 1,2-полибутадиена с хлороформом и водным раствором щелочного металла в присутствии четвертичной аммониевой соли в качестве катализатора межфазного переноса при температуре 40-50°C в течение 2-6 ч, отличающийся тем, что синтез проводят при мольном соотношении 1,2-полибутадиен:CHCl₃:MaOH:катализатор, равном 1:4-14:1,5-2:0,001-0,002.

15

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного полимера используют атактический 1,2-полибутадиен со среднечисловой молекулярной массой M_n от 20000 до 70000 и содержанием в макромолекулах звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации 60-75 и 25-40 мол.% соответственно.

20

25

30

35

40

45

50