

УДК 678.742.4

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б.

Рассмотрены методы получения полимеров изобутилена с концевыми группами разной природы. Показано, что успехи в синтезе этих соединений связаны с достижениями в области регулирования процессов катионной поли- и сополимеризации изобутилена, деструкции полимеров изобутилена и сополимеров изобутилена. Приведены примеры использования функциональных производных полимеров изобутилена в различных областях техники.

Библиография — 102 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1208
II. Методы функционализации полимеров изобутилена при полимеризации	1208
III. Деструкция как метод получения функциональных производных полимеров изобутилена	1217
IV. Превращения полимеров изобутилена по концевым группам	1221
V. Использование функциональных производных полимеров изобутилена	1224

## I. ВВЕДЕНИЕ

Полиизобутилен (ПИБ) и сополимеры изобутилена (СПИБ) с диенами по праву занимают видное место среди полиолефинов по объему производства и потребления. Это обусловлено наличием сырьевой базы и ценными эксплуатационными свойствами. «Бездефектные» макромолекулы ПИБ проявляют относительно высокую стабильность к химическим и физическим воздействиям и незаменимы в качестве антикоррозионных и герметизирующих компаундов, присадок, масел и других материалов [1]. С другой стороны, химическая инертность ПИБ препятствует введению в полимерную цепь функциональных групп. Известно [2], что этот прием способствует существенному расширению областей применения углеводородных эластомеров, к числу которых относится и ПИБ.

За последние 5—10 лет появилось большое число публикаций, посвященных получению ПИБ с заданными концевыми группами в процессах катионной полимеризации изобутилена (ИБ), окислительной деструкции СПИБ с диенами и другими способами. Введение в ПИБ реакционноспособных групп и их последующие превращения приводят к получению продуктов с полярными группировками, например фрагментами антиоксидантов, привитых и блоксополимеров и др., т. е. варьированию свойств ПИБ в широком интервале значений молекулярных масс. Это открывает новые направления использования ПИБ.

Целью обзора является систематизация и обобщение литературных данных относительно методов получения функциональных производных ПИБ с заданными концевыми группами и новых путей использования модифицированных ПИБ.

## II. МЕТОДЫ ФУНКЦИОАЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

До недавнего времени считалось, что ПИБ, полученный полимеризацией ИБ под действием кислотных катализаторов, содержит на концах цепи в основном *трет*-бутильные и ненасыщенные фрагменты [3]. Однако последние исследования низкотемпературной катионной полимеризации ИБ в присутствии комплексных катализаторов и (или) специально вводимых добавок указали на возможность образования ПИБ с конце-

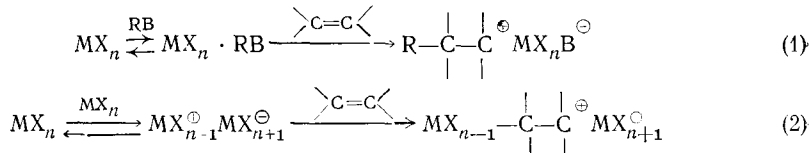
выми группами, отличными от указанных выше [4]. Здесь и далее эти продукты рассматриваются как функциональные производные ПИБ. По своему происхождению концевые группы в ПИБ можно условно разделить на «головные» (формируются на стадиях инициирования и передачи полимерной цепи) и «хвостовые» (образуются в актах ограничения роста цепи). Серьезные препятствия для функционализации ПИБ в процессе катионной полимеризации ИБ создает высокая активность промежуточно образующихся ионов карбония, быстротечность и трудноуправляемый характер процессов образования ПИБ. Малое время жизни карбокатионных центров исключает возможность проведения полимеризации по механизму «живых цепей» [5], которая является традиционным методом введения хвостовых функциональных групп в полимеры на основе анионно-активных мономеров [6, 7].

Получение ПИБ с заданными концевыми группами явилось следствием углубленного изучения механизма катионной полимеризации ИБ, в частности, химизма реакций инициирования и ограничения роста цепей, а также применения современных методов количественного анализа полимеров.

В отличие от кислот Бренстеда, приводящих к образованию лишь низкомолекулярных продуктов [3] и малоактивных в полимеризации карбоновых солей [4], кислоты Льюиса и комплексы на их основе обладают высокой активностью в полимеризации ИБ, создавая трудности для регулирования процесса в целом и отдельными элементарными стадиями.

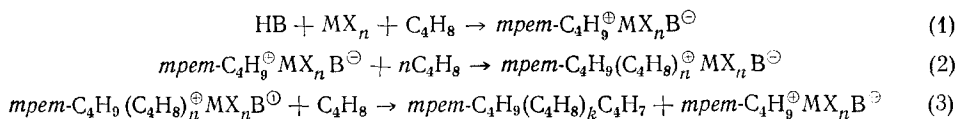
При использовании в качестве катализаторов сильных кислот Льюиса ( $\text{MX}_n$ ), их взаимодействие с мономерами и добавками (сокатализаторами  $\text{RB}$ ) определяет различные направления инициирования, а следовательно и природу головных групп (схема 1).

Схема 1



В зависимости от направления реакции инициирования полимеризации в цепь входят фрагменты инициатора  $\text{R}$  или  $\text{MX}_{n-1}$  с образованием алкильных (фенильных) производных ПИБ (реакция (1)) или полимерных металлоорганических соединений (реакция (2)) соответственно. Преобладание того или иного направления реакции зависит от природы кислоты Льюиса, сокатализатора, их концентраций и условий полимеризации [4]. Как правило, эти реакции имеют место в условиях, абсолютно исключающих присутствие в системе следов протонодонорных соединений. Однако достичь такой степени чистоты удалось лишь в единичных работах с применением специальной вакуумной аппаратуры и высочайшей техники эксперимента [4, 8, 9]. В процессе полимеризации ИБ в присутствии традиционных катализаторов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , содержащих примеси протонодоноров  $\text{HB}$ ) головные *трет*-бутильные группы формируются как при протонном инициировании процесса (реакция (1)), так и при передаче цепи на мономер (реакция (2)), а хвостовые связи  $\text{C}=\text{C}$  — только на стадии ограничения роста цепи по реакциям (3) (схема 2).

Схема 2

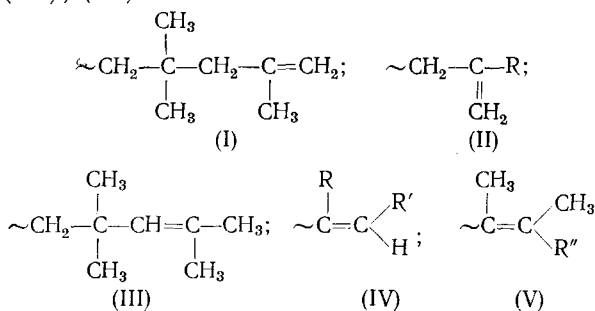


где (1), (2), (3) — элементарные акты реакций инициирования, роста и ограничения;  $k = n - 1$ .

Поскольку реакции (1) и (3) имеют место даже при использовании апротонных сокатализаторов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{RCI}$  и др. [4]), введение в ПИБ головных групп, отличных от *трет*-бутильных, представляет известные трудности, связанные как и исключением влияния протонодонорных примесей, так и с подбором каталитических систем или добавок, исключающих передачу цепи на мономер.

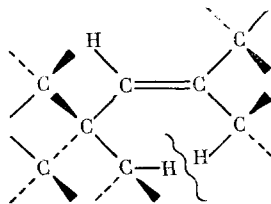
Учитывая решающий вклад реакции ограничения полимерной цепи в формировании головных и хвостовых групп в ПИБ [9, 10], целесообразно рассмотреть закономерностей этой реакции.

Характерной особенностью катионной полимеризации ИБ в присутствии большинства кислотных катализаторов является интенсивная передача цепи на мономер (реакция (2), схема 2) [8]. В результате количественного и качественного анализа концевых группировок в ПИБ установлено, что на одну макромолекулу приходится в среднем одна  $\text{C}=\text{C}$ -связь [11, 12]. Ненасыщенные группировки ПИБ по данным спектров ПМР [12] могут быть представлены структурами (I)–(V) с преобладанием (III), (IV):



Эти результаты существенно дополняют и корректируют исследования, в которых методом ИК-спектроскопии были обнаружены в основном винилиденовые  $\text{C}=\text{C}$ -связи [13].

В процессах ди- и тримеризации ИБ соотношение тризамещенных и винилиденовых  $\text{C}=\text{C}$ -связей, вероятно, контролируется стерическими факторами [9]. Переходное состояние при образовании структуры (III) является слегка сжатым из-за взаимодействия валентно несвязанных атомов водорода метильных групп:



Два водородных атома, показанные внизу схемы, стремятся приблизиться друг к другу, как только образуется двойная связь. В противоположность этому, переходное состояние при образовании структуры (I) значительно меньше деформировано, что компенсирует разницу в теплотах образования олефинов. В том случае, когда внутреннее напряжение нельзя снять вращением взаимодействующих групп, в качестве основного продукта образуется соединение (I) (табл. 1).

В зависимости от условий полимеризации и природы катализатора соотношение тризамещенных и винилиденовых двойных связей в ПИБ изменяется в широких пределах.

В ПИБ, полученных в присутствии  $\text{BF}_3$ , первоначально образованные соединения (I) и (III) могут, вероятно, подвергаться скелетной перегруппировке и изомеризации в (II), (IV), (V) (схема 3, а, б). Это согласуется с результатами исследований модельной системы триизобутилен +  $\text{AlBr}_3 + \text{DBr}$  [15]. Вывод об образовании соединения (V) осно-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика ненасыщенных ПИБ

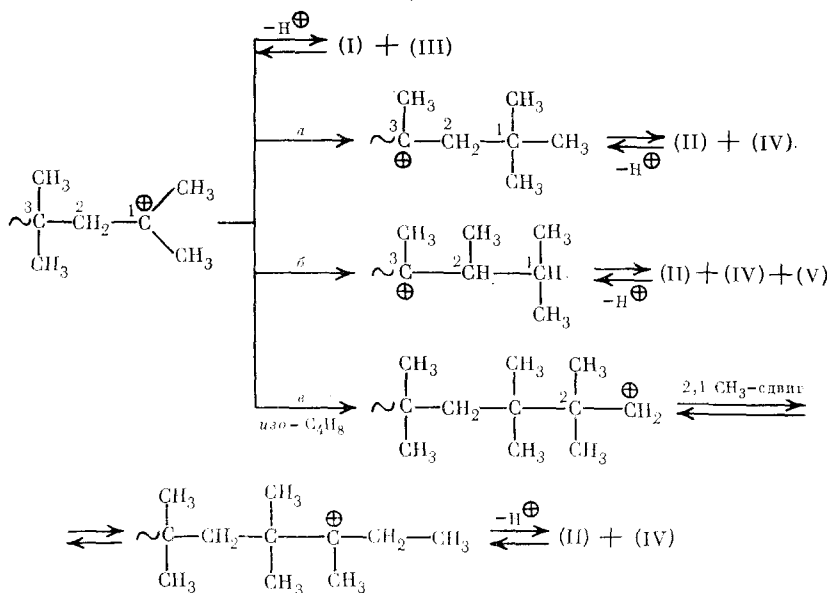
Катализатор + добавка	$M_n^*$	Содержание С=С-связей, % от теоретического		Метод определения **	Ссылки
		тризамещенная	винилиденная		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (KY-2)	412	20	80	1	[9]
CuSO <sub>4</sub> ·HCl	168	60	40	1,3	[10]
CaSO <sub>4</sub> ·CoCl <sub>2</sub>	880	46	45	1	[12]
BF <sub>3</sub>	1950	46	30	1	[12]
BF <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> COOH	590	40	29	1	[12]
BF <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	970	51	13	1	[12]
AlCl <sub>3</sub>	770	67	9	1,2	[12]
RCI·BCl <sub>3</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	500	0	100	1	[14]

\* —  $M_n$  — значения среднечисленных молекулярных масс ПИБ;

\*\* — 1 — спектроскопия ПМР; 2 — ИК-спектроскопия; 3 — озонлиз.

ван на том, что ненасыщенность, найденная методом ПМР (не чувствительного к тетразамещенным связям С=С), значительно меньше ненасыщенности, измеренной методами гидрогенизации. Низкое содержание винилиденных связей С=С и преобладание среди тризамещенных олефинов соединения (IV) в ПИБ, полученных в присутствии AlCl<sub>3</sub>, вероятно, связано с многостадийным ограничением полимерной цепи. По данным [12, 16] оно включает аномальное присоединение изобутилена по типу «хвост к хвосту» и последующий метильный сдвиг (схема 3, в).

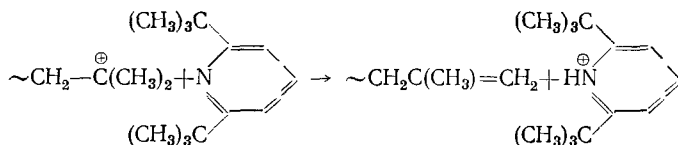
Схема 3



а — 1,3 CH<sub>3</sub>-сдвиг; б — 1,2 H- и CH<sub>3</sub>-сдвиги; в — аномальное присоединение изобутилена по типу хвост к хвосту  
символ ~ обозначает цепь ПИБ

Аномальное высокое содержание (I) в ПИБ, полученном в присутствии 2,6-ди-*терт*-бутилпиридина (табл. 1), является следствием полного подавления реакции передачи на мономер. При этом ароматическое основание служит своеобразной ловушкой [17, 18], избирательно отрывает протон от группы CH<sub>3</sub> растущего карбокатиона и не взаимодействует со стерически менее доступными протонами CH<sub>2</sub>-групп (схема 4).

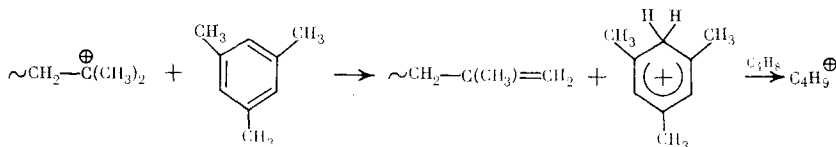
Схема 4



Помимо влияния на характер концевых двойных связей, 2,6-дитретбутилпиридин содействует повышению молекулярных масс ПИБ (на порядок) и сужению полидисперсности (в 2—3 раза).

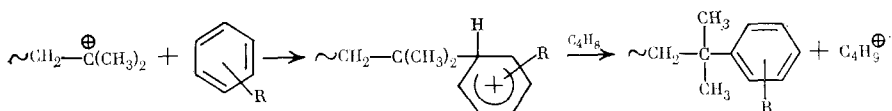
Другие стерически затрудненные ароматические соединения, такие как 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол [19], 1,3,5-триметилбензол [20] в процессе полимеризации изобутилена могут выступать посредниками в реакции передачи цепи на мономер по схеме 5 и вызывать уширение молекулярно-массового распределения.

Схема 5



При полимеризации изобутилена в присутствии анизол [21] 2-алкил- и 2,4-диалкилфенолов [19, 22], некоторых метилбензолов [20], наряду с передачей цепи на мономер, имеет место алкилирование ароматических соединений растущим ионом карбония с образованием полиизобутиленароматических соединений по схеме 6:

Схема 6



Молекулярная масса функциональных производных ПИБ определяется температурой процесса и изменяется от 400 до 200 000. Относительное содержание ненасыщенных и ароматических группировок в ПИБ зависит от соотношения скоростей конкурирующих реакций, что в значительной мере определяется природой катализатора и ароматического углеводорода (табл. 2).

Значения относительных констант передачи полимерной цепи на метилбензолы увеличиваются с ростом основности ароматических углеводородов в ряду: толуол < *m*-ксилол < гемимеллитол [20]. Наличие ароматических фрагментов в ПИБ доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ЭПР феноксирадикалов, полученных при окислении полимеров под действием  $\text{PbO}_2$  [19], УФ-спектроскопии в комбинации с гельпроникающей хроматографией [22]. Максимальное содержание ароматических концевых групп в продукте получено при полимеризации в присутствии 2,6-диалкилфенолов [19]. Доля реакции алкилирования возрастает с понижением температуры, причем в случае катализатора  $\text{SnCl}_4$  она становится доминирующей.

Другим примером использования реакций передачи цепи на специально вводимый агент для получения хвостовой функциональной группы, отличной от ненасыщенной (подавление передачи на мономер), является полимеризация ИБ в присутствии алкилхлоридов. Как и в случае ароматических соединений [20], алкилхлориды участвуют в конкурентном (по отношению к мономеру) взаимодействии с растущим цент-

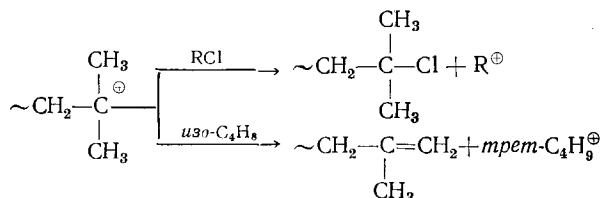
Способы получения полиизобутилена с концевыми ароматическими фрагментами  
при  $-78^{\circ}\text{C}$

Катализатор	Условия реакции		$10^{-4}$ ММ *	Относительное содержание хвостовых групп в ПИБ, %		Ссылки
	ароматический углеводород	растворитель		C=C	Ar **	
$(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{***}$	толуол	0,1	90	10	[23]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	толуол	8,5	50	50	[20]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	толуол	5,9	40	60	[20]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	толуол	5,1	40	60	[20]
$3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	толуол	0,9	20	80	[20]
$\text{AlCl}_3 (\text{SnCl}_4)$	2,6-диметилфенол	хлорэтан	1,1	0	100	[19]
$\text{AlCl}_3 (\text{SnCl}_4)$	2,3,5,6-тетраметилфенол	хлорэтан	—	40	60	[19]
$\text{AlCl}_3 (\text{SnCl}_4)$	2,6-диизопропилфенол	хлорэтан	—	—	90	[19]
$\text{AlCl}_3 (\text{SnCl}_4)$	2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	хлорэтан	0,7	—	99	[19]
$\text{AlCl}_3 (\text{SnCl}_4)$	2-метилфенол	хлорэтан	—	—	2,4	[19]
$\text{AlCl}_3 (\text{SnCl}_4)$	фенол	—	—	—	2,2	[19]
$\text{AlCl}_3 + \text{SOCl}_2$	2-втор-бутилфенол ****	хлористый метил	0,3	—	19,8	[22]
$\text{AlCl}_3 + \text{SOCl}_2$	2-втор-бутилфенол ****	гептан	0,46	—	32,5	[22]

\* ММ — молекулярная масса; \*\* Ar — ароматические фрагменты; \*\*\*  $+25^{\circ}\text{C}$ ; \*\*\*\*  $-70^{\circ}\text{C}$ .

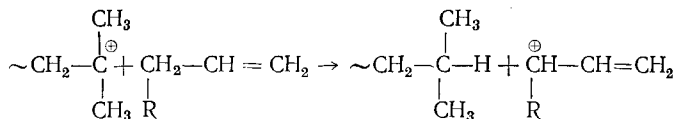
ром, приводя к образованию ПИБ с концевыми фрагментами по схеме 7.

Схема 7



Соотношение продуктов [24] определяется относительными концентрациями RCl и мономера и константами скоростей соответствующих реакций. Однако с ростом концентрации RCl имеет место не только увеличение содержания хлора в полимере при сохранении высокого выхода продукта [25], но и существенное снижение его молекулярной массы. В отличие от RCl (чистого передатчика),  $\alpha$ -олефины (обрыватели цепей) не влияют на молекулярную массу продукта, но существенно снижают выход (длину кинетической цепи) вследствие реакции аллильного обрыва [26] с образованием насыщенного ПИБ по схеме 8:

Схема 8



Многие соединения проявляют в большей или меньшей степени оба эти эффекта, которые количественно выражаются через эмпирические коэффициенты отравления и передачи (табл. 3). Знание этих величин дает ценную информацию о характере реакции ограничения полимерной цепи под действием различных добавок, определяющих число, размеры и природу концевых групп образующихся макромолекул ПИБ.

Более широкие возможности, с точки зрения получения функциональных производных ПИБ открывает реакция обрыва цепи на фрагмент инициатора. В зависимости от природы комплексного инициатора  $\text{MX}_n + \text{R}^{\oplus} + \text{B}^{\ominus}$  различают обрыв на фрагмент кислоты Льюиса X (для систем  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  [28],  $\text{R}_2\text{AlCl} + \text{RCl}$  [28],  $\text{R}_2\text{AlCl} + \text{Cl}_2$  [29]) и обрыв на фраг-

Эмпирические коэффициенты передачи и отравления при синтезе функциональных ПИБ [27] \*

Соединения	Коэффициенты	
	отравления	передачи
Пропилен	4,9	0
1-Бутен	6,2	0
1-Пентен	9,7	0
1-Гексен	11,9	0
2-Октен	20,8	12,1
Бутадиен	7,6	2,0
2,5-Диметил-2,4-гексадиен	26,7	15,2
2,3-Диметил-1,3-бутадиен	107	3,6
Циклогексадиен	103	48
Изопрен	140	60
Пиперилен	170	327
Циклопентадиен	900	—
2-Метилциклопентадиен	685	—
Циклогексен	5,3	2,7
Циклооктен	11	31,2
Циклопентен	16,3	27
1-Метилциклогексен	14,7	43,4
1-Метилциклопентен	66,7	540
1-Метилциклопентен	280	286
2-Метил-1-пентен	3,5	53,8
2-Этил-1-гексен	24,7	248
2,4,4-Треметил-1-пентен	66,7	700
2,4,4-Триметил-2-пентен	66,7	34,6
3-Метил-1-бутен	0	0
4-Метил-1-пентен	2,9	0
3,3-Диметил-1-бутен	0	0
Винилциклогексен	3,7	6,7
Индан	10,8	—
Инден	99	210
Норборнен	19,4	57,2
Норборнадиен	16	0
1,5-Циклооктадиен	9	1,8
Аллилхлорид	0	6,2
Металлилхлорид	1,6	6,9
3-Хлорбутадиен	6,6	24,5
Кротилхлорид	11,2	27,5
Изопропилхлорид	0	0
Изобутилхлорид	12,5	13,4
трет-Бутилхлорид	4,4	75,7
Изопропилбромид	0	0
Изобутилбромид	1,8	15
трет-Бутилбромид	3,5	71,4

\* Инициатор  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; растворитель — *n*-пентан,  $-78^\circ\text{C}$ .

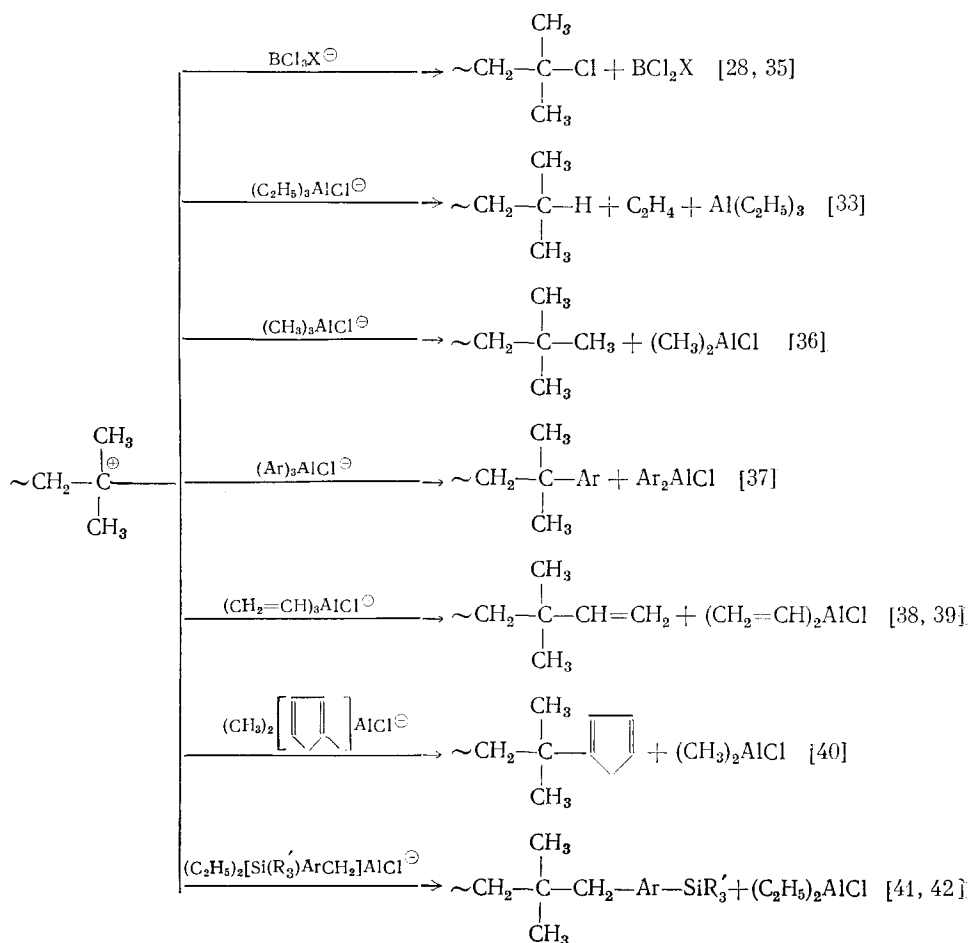
мент сокатализатора В (для сочетаний  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_4 + \text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{SnCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  [4, 30, 31]). Направление указанных реакций ограничения полимерной цепи зависит от силы донорно-акцепторного взаимодействия компонентов иницирующей системы. При высоком ее значении ( $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), как было указано выше, предпочтительна передача на мономер с сохранением противоиона  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  [12]. При понижении устойчивости комплексных инициаторов (на основе соединений Ti, Sn) иницирование и обрыв протекают с участием активированного кислотой Льюиса  $\text{RB}$ , т. е. сокатализатор выступает в качестве своеобразного телогена, формирующего головные и хвостовые группы в ПИБ.

Дополнительную сложность с точки зрения формирования концевых групп заданной природы вносят системы указанного выше типа, допускающие различные направления фрагментации  $\text{RB}$ , например, разрыв  $\text{C}-\text{O}$ - и  $\text{O}-\text{H}$ -связей в  $\text{ROH}$  [32].

Сопоставление экспериментальных и расчетных (квантовохимический анализ комплексов  $\equiv \text{C}^+$  или  $\text{MX}_n$  со спиртами методом ППДП/2 в параметризации Сантри — Попла — Сегала) данных свидетельствует о том, что направление фрагментации комплексносвязанного  $\text{ROH}$  зависит от

природы R и силы кислоты. Повышение кислотности  $\text{MX}_n$  и разветвленности радикала R способствует преимущественной фрагментации спирта по связи  $\text{C—O}$  с вхождением  $\text{OH-}$  группы в полимер [32]. Для  $\text{SnCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  [31] обрыв через отщепление феноксигрупп обусловлен, прежде всего, эффектом  $(p-p)_\pi$ -сопряжения атома кислорода с ароматическим ядром, затрудняющим разрыв связи  $\text{C}$  (фенил) — кислород. Поскольку отщепление лигандов от противоиона  $\text{MX}_n\text{B}^-$  зависит от энергии их связи с металлом и устойчивости образующейся кислоты Льюиса, возможны случаи элиминирования лиганда X с вхождением его в полимерную цепь в виде концевой группы. Этот тип реакции имеет место при использовании в качестве иницирующих систем относительно слабых кислот Льюиса —  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$  [28]. В результате многочисленных модельных исследований, выполненных на ди- и триизобутиленах [33], на системах катализатор — сокатализатор [34], а также по результатам физико-химического анализа полимеров, установлено элиминирование Cl и R от противоионов  $[\text{BCl}_3\text{R}]^-$  и  $[\text{R}_3\text{AlCl}]^-$  соответственно по схеме 9:

Схема 9



где  $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$  и др.,  $\text{R}'$  — алкильные радикалы,  $\text{Ar}$ -фрагменты ароматических углеводородов.

Благодаря отсутствию передачи цепи на ИБ применение этих катализаторов в абсолютных системах открывает широкие возможности не только для введения в ПИБ заданных хвостовых групп, но и для синтеза ПИБ с функциональными головными группами. Комбинация методов контролируемого иницирования и ограничения при полимеризации изобутилена приводит в зависимости от условий к монофункциональным и  $\alpha,\omega$ -бифункциональным ПИБ [37], табл. 4.



Получение некоторых  $\alpha,\omega$ -бифункциональных ПИБ

Иницирующая система	T, °C	$10^{-3}$ мм ПИБ	$\alpha, \omega$ -Бифункциональный ПИБ	Ссылки
$\text{Cl}_2 + \text{BCl}_3$	$-40 \div -100$	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{ПИБ}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	[43]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl} +$ $+ \text{Al}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	$-30 \div -72$	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	[38]
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{BCl}_3$	$-50$	$9,3 \div 14,3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{ПИБ}- \\ -\text{CH}=\text{CH}_2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ПИБ}- \\ -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array}$	[44]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{Cl}-\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{Cl}+ \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al} \end{array}$	$-10 \div -70$	$9,0 \div 22,0$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{ПИБ}-\text{C}_6\text{H}_5$	[45]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{Cl} + \text{BCl}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$-30 \div -70$	$3,1 \div 100,0$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{ПИБ}-\text{C}- \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{ПИБ}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	[46, 47]

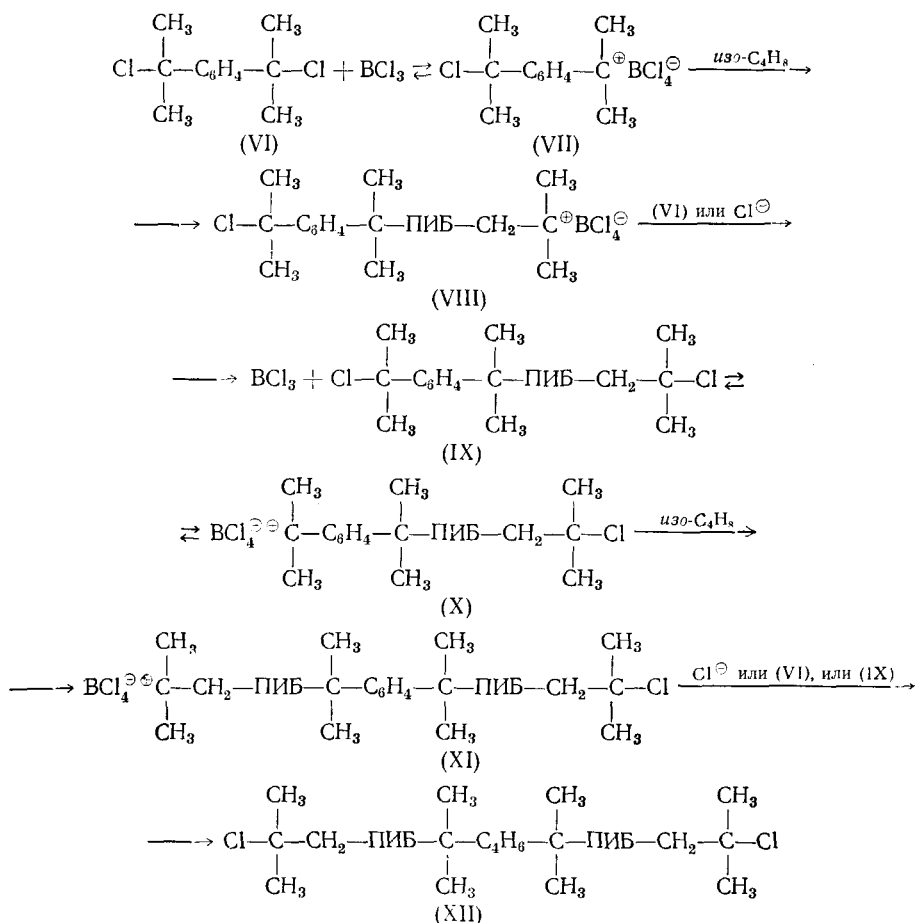
Реакции образования  $\alpha,\omega$ -дихлор-ПИБ,  $\alpha,\omega$ -дивинил-ПИБ и  $\alpha$ -винил-,  $\omega$ -хлор-ПИБ основаны на принципе контролируемого иницирования и обрыва цепи: катионами  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$  на первой стадии и фрагментами анионов  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  на второй соответственно. Показано [38], что в этих случаях иницирование полимеризации идет медленно из-за более высокой стабильности первичных катионных частиц по сравнению с растущими карбокатионами ПИБ. В отличие от указанных систем, диалогениды совмещают в себе функции инициатора и агента передачи цепи. Передача на мономер в системе незначительна, тогда как передача на *n*-дикумилхлорид является преобладающей реакцией ограничения полимерной цепи [48, 49].

В результате превращений (схема 10) образуются бифункциональные ПИБ, содержащие в середине цепи одну *n*-фениленовую группу и два концевых атома  $\text{Cl}$  [46].

Схема образования  $\alpha,\omega$ -дихлор ПИБ имеет сходство с реакцией катионной теломеризации изобутилена [50—52], однако полученные продукты отличаются существенно более высокими значениями молекулярной массы и имеют узкое молекулярно-массовое распределение с шириной 1,46—1,70 [47, 53].

Следует отметить, что синтезу ПИБ с заданными концевыми группами посвящен ряд патентов и авторских свидетельств. Однако, из-за отсутствия детализации условий эксперимента ценность таких сведений снижается и поэтому здесь они не приводятся.

Схема 10

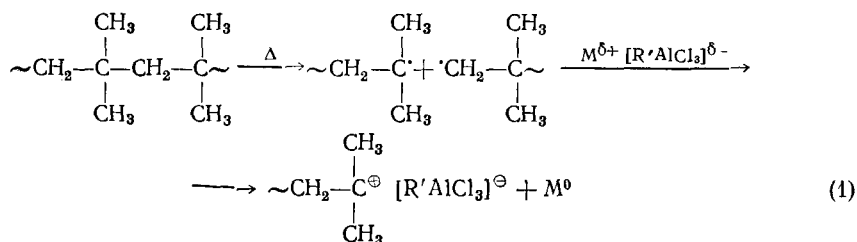


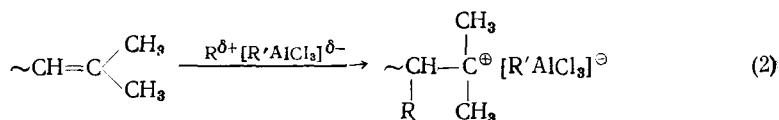
### III. ДЕСТРУКЦИЯ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА

Деструкция ПИБ и СПИБ ранее изучалась лишь в плане доказательства строения (состава) соединений [54, 55] или для оценки стабильности ПИБ к различным физическим воздействиям [56—58]. При этом свободнорадикальный распад ПИБ протекает с образованием сложной гаммы продуктов [59, 60]. Между тем направленная деструкция полимеров может служить удобным методом получения функциональных ПИБ.

В работах [61—63] описана термokatалитическая деструкция ПИБ по схеме деполимеризации под действием комплексов алюминийхлоридов, которая в зависимости от условий инициируется либо по «закону случая» через гомолитический разрыв С—С-связи полимера с последующим редокс-взаимодействием полимерного радикала и катиона комплекса (схема 11 реакция (1)), либо по «закону концевых» групп за счет взаимодействия комплекса с концевой С—С-связью полимера (реакция (2)):

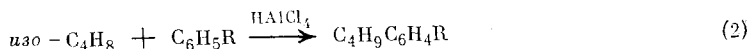
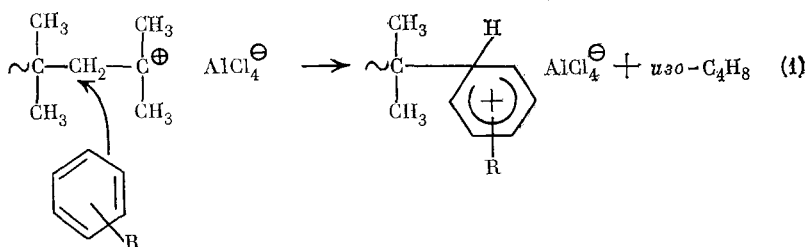
Схема 11





Реакция подчиняется общим закономерностям электрофильных процессов, а в присутствии ароматических углеводородов может протекать при температурах ниже предельной температуры распада ПИБ равной 50° С [64—66]. При изучении катализируемого алюминийхлоридами распада ПИБ в интервале температур — 78÷200° С показано [64], что полимер с концевыми С=С- и С—Сl-связями в присутствии алкилируемых в ядро метил- и изопропилбензолов подвергается деструкции с конца цепи с образованием полиизобутиленароматических соединений общей формулы  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_8)_{6-10}\text{C}_6\text{H}_4$  и *трет*-бутилпроизводных алкилбензолов. Активирующая роль ароматического углеводорода в снижении температуры распада ПИБ ниже предельной, по-видимому, заключается в содействии фрагментации макрокатионов ПИБ по предконцевой С—С-связи при реакции сопряженного алкилирования (схема 12 реакция (1)) и в связывании выделяющегося ИБ за счет реакции алкилирования алкилбензола олефином (реакция (2))

Схема 12



При использовании стерически затрудненных ароматических соединений (мезитилен, триизопропилбензол), равно как и при проведении реакции в отсутствие алкилбензолов, ПИБ остается индифферентным к воздействию кислотного катализатора в условиях эксперимента при температуре ниже 50° С [64].

Более широкие возможности для функционализации ПИБ в процессе деструкции открывает окислительное расщепление полимеров или сополимеров с диенами по С=С-связям [67, 68] или по ароматическим фрагментам, находящимся в середине цепи ПИБ [69] (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

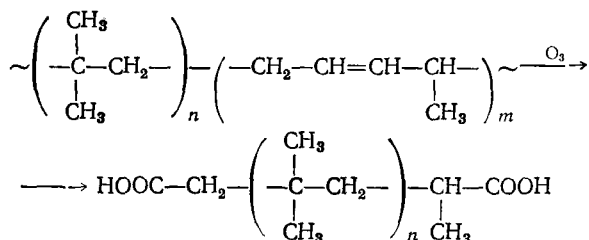
Синтез α,ω-бифункциональных производных ПИБ методом окислительного расщепления полимеров

Полимер	Окислитель	Функциональные производные	Ссылки
$\text{C}_6\text{H}_{6-n}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—ПИБ—C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Cl}]_n$ где $n=2,3$	$\text{CF}_3\text{COOH—H}_2\text{O}_2$	$\text{HOOC—ПИБ—COOH}$	[69]
Сополимер изобутилена с пиперидином	$\text{O}_3 + \text{пиперидин}$	$\text{HOOC—ПИБ—COOH}$	[67, 70]
То же	$\text{O}_3$	$\text{OCH—ПИБ—COOH}$	[71]
»	$\text{RuO}_4 + \text{соокислитель}$	$\text{HOOC—ПИБ—COOH}$	[72]
Сополимер изобутилена с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном	$\text{RuO}_4 + \text{соокислитель}$	$\text{CH}_3\text{—C—ПИБ—C—CH}_3$	[72]
Сополимер изобутилена с изопреном	$\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{CH}_3\text{—C—ПИБ—COOH} \end{array}$	[69]

Окисление линейного и звездообразного трехлучевого ПИБ общей формулы  $C_6H_8-n[CH(CH_3)_2-PIB-CH(CH_3)_2]_n$ , где  $n=2, 3$  смесью  $CF_3COOH-H_2O_2$  в двухфазной системе  $CCl_4-H_2O$  при  $60^\circ C$  приводит к снижению молекулярной массы полимера в два (для  $n=2$ ) или в три (для  $n=3$ ) раза за счет расщепления ароматического кольца и образованию ПИБ с концевыми  $\sim COOH$ -группами [69].

При озонировании высокомолекулярных СПИБ, содержащих 2—4 масс. % пиперилена, в присутствии пиридина образуются ПИБ с молекулярными массами 1800—4000, содержащие до 1,8  $COOH$ -групп на макромолекулу [67] по схеме 13:

Схема 13



Процесс получения этих продуктов включает три стадии:

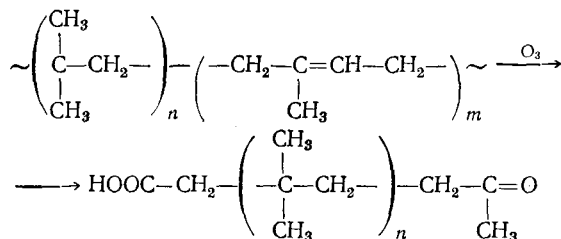
1) расщепление двойных связей с образованием альдегидных и кислотных групп; 2) окисление альдегидов до кислот и надкислот; 3) восстановление надкислот до кислот.

Для селективного проведения процесса необходимо поддерживать эквимольное отношение озона к диеновым фрагментам в полимере. При нарушении указанного соотношения происходит либо деструкция изобутиленовой цепи — в случае избытка озона, либо неполная деструкция сополимера по диеновым звеньям — в случае недостатка агента окисления [73].

При контролируемом озонировании СПИБ с пипериленом в отсутствие пиридина образуются альдегидокислоты [71], а в присутствии пиридина — дикислоты [67, 68, 70]. В результате детального исследования процесса озонолитической деструкции СПИБ с пипериленом фирмой «Энджей» (США) организован промышленный выпуск жидких ПИБ с концевыми карбоксильными группами [67]. Природа концевых функциональных групп, вводимых в ПИБ этим методом, определяется не только условиями озонирования, но и типом диенового фрагмента в сополимере [68].

При озонировании сополимеров изобутилена с последующим термическим разложением озонидов получают кетокислоты [74] по схеме 14.

Схема 14



Уменьшение электроотрицательности заместителя при двойной связи в сополимере повышает ее реакционную способность в отношении озона (табл. 6).

Так, например, препаративные возможности метода получения функциональных производных ПИБ в процессе окислительной деструкции расширяются при использовании СПИБ с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном [72]. При их окислении в присутствии каталитических количеств  $RuO_4$

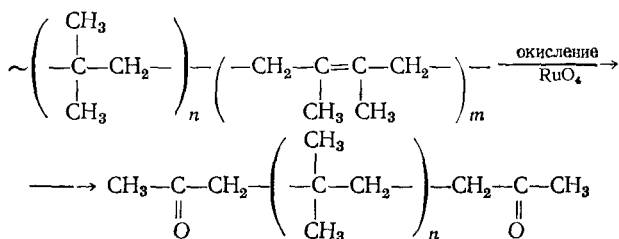
ТАБЛИЦА 6

Константы скорости реакции присоединения озона  
к двойной связи СПИБ с диенами [74]

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

образуются с практически количественными выходами дикетоны (схема 15).

Схема 15



При статистическом распределении в сополимере диеновых звеньев с 1,4-конфигурацией их содержание определяет среднюю молекулярную массу продуктов деструкции (табл. 7). Природа диеновых фрагментов в сополимере не сказывается на характере молекулярно-массового распределения ПИБ, которое является более узким, чем у исходного полимера (соотношение  $M_w/M_n$  колеблется от 1,15 до 1,4).

Функциональность по карбоксильной группе в зависимости от условий синтеза изменяется в пределах от 0,81 до 1,9, при этом в продуктах содержатся моно-, би- и полифункциональные производные ПИБ (табл. 8). Присутствие «аномальных» фракций с функциональностью более 1 (в случае кетокислоты) или более 2 (в случае дикислоты) обусловлено отклонениями от 1,4-структуры сополимера [71] в процессе ка-

ТАБЛИЦА 7

Свойства исходных сополимеров и продуктов  
их окислительной деструкции [71]

Исходный сополимер				Функциональное производное ПИБ	
$10^{-4} \cdot \bar{M}_v$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	содержание диена, моль %	F, масс. %	$\bar{M}_n$	f
Изопрен					
60	—	1,2	20,6	4800	0,81
65	1,8	1,2	20,6	4150	0,9
40	2,84	2,2	17,6	2500	0,92
53	—	6,3	10,3	1080	0,95
Пентадиен-1,3					
38	—	2,3	10,0	2400*	0,97*
38	—	2,3	10,0	2350	1,85
40	—	1,8	—	3500	1,88
35	—	3,6	12,0	1700	1,9
45	2,54	2,0	—	2900*	0,95*
45	2,54	2,0	—	2900	1,9

Обозначения:  $\bar{M}_v$  — средневязкостная молекулярная масса;

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$  — ширина молекулярно-массового распределения; F — содержание винильных звеньев относительно общего количества С=С-связей; f — функциональность по карбоксильной группе.

\* Получен при озонлизе в присутствии пиридина.

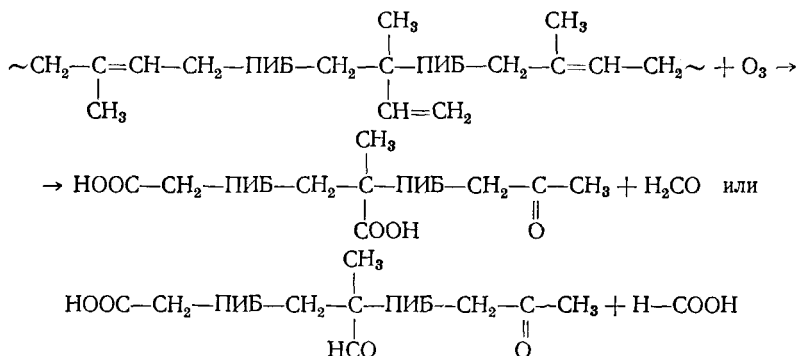
Характеристика карбоксилсодержащих ПИБ [71]

Функциональный производный ПИБ	$\bar{M}_n$	Содержание фракций (масс. %) при функциональности равной					
		0	1	>1	2	2*	>2
HOOC—PIB—C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	4800	12,48	70,0	17,5	—	—	—
HOOC—PIB—C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	2300	6,23	70,63	—	5,87	17,25	—
HOOC—PIB—COOH	2300	6,23	18,3	—	70,85	—	4,62

\* Относительно альдегидных групп.

тионной сополимеризации диена с ИБ. Наличие в сополимере диеновых звеньев с 1,2- и 3,4-конфигурациями (табл. 7) приводит также к образованию в продуктах озонлиза муравьиного альдегида и муравьиной кислоты по схеме 16.

Схема 16



Таким образом, природа и число функциональных групп в ПИБ, полученных методом окислительной деструкции продуктов катионной поли- и сополимеризации ИБ, в большой степени зависит от состава и строения исходных полимеров. Поэтому развитие этого метода синтеза функциональных производных ПИБ связано с совершенствованием путей регулирования как процессов окислительной деструкции, так и сополимеризации.

#### IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА ПО КОНЦЕВЫМ ГРУППАМ

Полученные в процессах полимеризации или деструкции ПИБ с одной или двумя концевыми реакционноспособными группами подвергают модификации путем полимераналогичных превращений с целью получения других функциональных производных ПИБ (табл. 9). Эти реакции проводят в условиях, исключающих распад и сшивку макроцепей ПИБ.

Наличие в низкомолекулярных ПИБ даже одной концевой C=C-связи позволяет вводить в полимер разнообразные группировки (хлор, ароматические и другие).

В отличие от ИБ, количественно присоединяющего HCl, ПИБ с молекулярной массой 800 гидрохлорируется лишь частично (при 0° С в толуольном растворе конверсия ПИБ за 3 ч составляет не более 50%), а в алифатических растворителях неактивен вовсе [75]. С ростом полярности растворителя или в присутствии слабых кислот Льюиса (FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> и др.) конверсия ПИБ по концевой группе возрастает до 86%.

Алкилирование ароматических углеводородов (бензол, толуол [64], фенол [76]) ПИБ с концевыми C=C- и C—Cl-связями под действием

## Модификация ПИБ по концевым группам

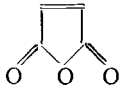
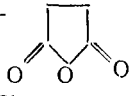
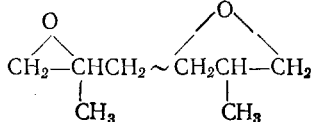
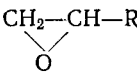
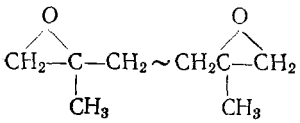
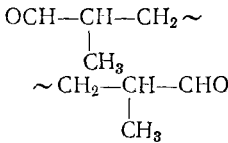
Исходные группы в ПИБ *	Реагенты	Группы в модифицированном ПИБ	Ссылки
$\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	HCl (кат.) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R (кат.) H <sub>2</sub> (кат.)  HSiCl <sub>3</sub>  RSCl	$\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ $\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim$ $\sim \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2 -$  $\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{SiCl}_3$ $\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2\text{SR}$ $\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{CH}_2 \underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{SR}$	[75] [64, 76, 77] [78, 79] [80] [81] [82]
$\text{ClC}(\text{CH}_3)_2 \sim \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OK}$	$\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2 \sim \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	[83]
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \sim \text{CH}_2 -$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	MeOH	$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \sim \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	[37]
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2 \sim \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	$m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$  BH <sub>3</sub> ; O <sub>2</sub> (NaOH)	 $\text{HOCH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2 \sim \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$	[84] [85]
$\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{C}_6\text{H}_4\text{R}$	RuO <sub>4</sub>	$\text{трет-C}_4\text{H}_9 \sim \text{COOH}$	[86]
$\text{RC}_6\text{H}_4 \sim \text{C}_6\text{H}_4\text{R}$	RuO <sub>4</sub>	$\text{HOOC} \sim \text{COOH}$	[86]
HOOC ~ COOH	SOCl <sub>2</sub> LiAlH <sub>4</sub> HOROH H <sub>2</sub> NRNH <sub>2</sub> 	ClOC ~ COCl HOCH <sub>2</sub> ~ CH <sub>2</sub> OH HOROC(O) ~ C(O)OROH H <sub>2</sub> NRNHC(O) ~ ~ C(O)NHRNH <sub>2</sub> HOCH <sub>2</sub> CHOC(O) ~ ~ C(O)OCHCH <sub>2</sub> OH ~ C(O)OCHCH <sub>2</sub> OH ~ C(O)OCHCH <sub>2</sub> OH	[74, 86] [74] [74] [87] [74]
$\text{ClC}(\text{O}) \sim \text{C}(\text{O})\text{Cl}$	$\text{HS} - \underset{\text{  }}{\text{P}}(\text{OR})_2$  ROH	$(\text{RO})_2 \underset{\text{  }}{\text{P}} - \text{C}(\text{O}) \sim$ $\sim \text{C}(\text{O}) - \underset{\text{  }}{\text{P}}(\text{RO})_2$ ROC(O) ~ C(O)OR	[88] [88]
	HOROH	HOROC(O) ~ C(O)OROH	[88]

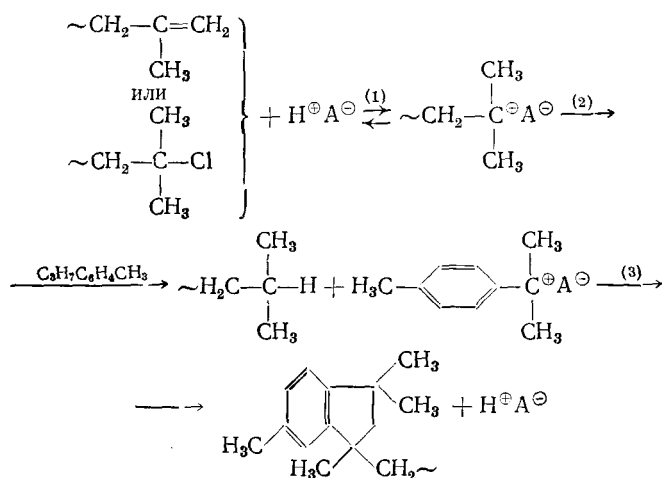
ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

Исходные группы в ПИБ *	Реагенты	Группы в модифицированном ПИБ	Ссылки
HOCH <sub>2</sub> ~CH <sub>2</sub> OH	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> ~ ~CH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[85]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NCO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHC(O)O~ ~OC(O)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[85]
	ClC(O)NCO	OCNCOO~OCONCO	[89]
	ZnBr <sub>2</sub>		[84]

\* Символ ~ обозначает  $-(CH_2-C(CH_3)_2-)_n$

кислотных катализаторов приводит к образованию полиизобутиленароматических соединений. В случае 1,4-метилизопропилбензола в этих условиях имеет место ионное гидрирование ПИБ [77] по схеме 17, включающей образование макрокатиона (реакция (1)), гидридный перенос (реакция (2)) и циклоалкилирование ароматического кольца при карбокатионе второй генерации (реакция (3)).

Схема 17



В отличие от каталитического гидрирования молекулярным водородом в жестких условиях [78], реакция ионного гидрирования проходит при комнатных температурах без давления и приводит к образованию ПИБ с изобутильными и изданными группировками на конце цепи в эквимольном отношении друг к другу. Наличие последних в полученных продуктах доказано методом УФ-спектроскопии и модельными превращениями диизобутилена [79].

Конденсацией ненасыщенного ПИБ (молекулярная масса 800÷1000) с малеиновым ангидридом (230° С, 10 ч) получен с выходом до 58% высокомолекулярный алкенилантарный ангидрид [80]. Интересны реакции гидросилирования трихлорсиланом и алкилхлорсиланами в присутствии катализатора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> с формированием в ПИБ Si—Cl- и (при восстановлении) Si—H-группировок [81]. Присоединением к ПИБ двуххлористой серы, 5-сульфенхлорид-4-хлор-3-метилтетрагидрофталяевого ангидрида или 10-сульфенхлорид-9-хлорстеариновой кислоты удается получать разнообразные серусодержащие производные ПИБ [82]. Известны также реакции хлорирования, сульфирования, окисления и эпексидирования



ПИБ, сопровождающиеся не только модификацией концевых  $C=C$ -связей, но и изменением химической природы цепи [1]. Аналогичные реакции можно, очевидно, осуществить с  $\alpha,\omega$ -дивинил-ПИБ, полученными путем дегидрохлорирования  $\alpha,\omega$ -дихлор-ПИБ в присутствии *трет*- $C_4H_9OK$  [83]. В работе [84] показано, что эпексидирование ПИБ, содержащего на концах цепи винильные  $C=C$ -связи, с помощью  $m-ClC_6H_4COOH$  с последующей обработкой  $ZnBr_2$  приводит к полимерному диальдегиду.

Важным промежуточным продуктом в синтезе функциональных ПИБ является карбоксилсодержащий полимер, полученный в процессе окислительной деструкции СПИБ с диенами [74] или при окислении в присутствии  $RuO_4$  ПИБ с ароматическими фрагментами на конце цепи [86]. При обработке хлористым тиоилом  $\alpha,\omega$ -дикарбоксилсодержащий ПИБ легко превращается в соответствующий бифункциональный хлорангидрид [74, 86]. Использовали ПИБ с карбоксильными и хлорангидридными группами для синтеза низкомолекулярных полимеров с гидроксильными, фенольными, фосфорсодержащими, аминными, амидоамиными концевыми реакционноспособными группами (табл. 9). В работе [85] описан метод получения дигидроксилсодержащего ПИБ гидроборированием  $\alpha,\omega$ -дивинил-ПИБ с последующим окислением в щелочной среде, вступающего далее в реакции с изоцианатами [85, 89], хлорсиланами [85] и другими реагентами. Тем самым расширяется ряд функциональных ПИБ. Следует, однако, отметить, что применение метода функционализации заранее полученных высокомолекулярных ПИБ в некоторых случаях ограничивается уменьшением реакционной способности концевых групп с ростом молекулярной массы полимера [79, 90] или распадом полимерной цепи в условиях осуществления реакции [64]. Эти обстоятельства отличают реакции ПИБ по концевым группам от превращений его низкомолекулярных аналогов.

## V. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА

Большой практический интерес представляет использование функциональных производных ПИБ в традиционных областях применения ПИБ с одной двойной связью на конце цепи (электронизоляционные масла, компоненты минеральных и синтетических масел, присадки к ним, смазочно-охлаждающие жидкости и ингредиенты в компаундах различного назначения [1, 91, 92]). Это связано с тем, что функционализация ПИБ описанными выше методами приводит к существенному улучшению некоторых полезных свойств полимера. Так, например, низкомолекулярные ПИБ, содержащие на конце цепи гетероатомные фрагменты, характеризуются повышенной стойкостью к окислению по сравнению с ненасыщенным ПИБ (октолом), табл. 10.

Высокой устойчивостью к механо- и термоокислительной деструкции характеризуются продукты гидрирования ПИБ [79] и полиизобутилен-ароматические соединения [22, 93]. Присутствие фенольных фрагментов в составе функциональных производных ПИБ придает им свойства антиоксидантов [22].

В качестве вязкостных присадок к маслам ПИБ с концевыми карбоксильной и карбоксильной группами обладает более высокой загущающей способностью, чем его ненасыщенный аналог. Функциональные производные ПИБ повышают индекс вязкости, не влияя на температуру застывания нефтяного масла, улучшают его термическую и механическую стабильность [94].

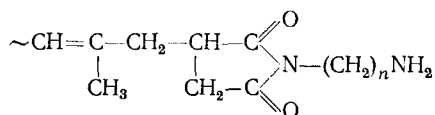
Полиизобутилен с концевыми дитиофосфатными группами (1,5 масс. % фосфора и 2,7 масс. % серы) проявляет многофункциональное действие в смазочных маслах, обладая не только загущающими, но и антиокислительными, противозадирными и противоизносными свойствами. Присадки этого типа можно рассматривать как необходимый материал для создания на их основе композиций смазочных масел с улучшенными свойствами при сокращении числа их компонентов. Высокая термоокислитель-

Окисление функциональных производных низкомолекулярных ПИБ при 200° и давлении  $O_2=250$  мм рт. ст. [74]

Концевые группы в ПИБ	Индукционный период окисления, мин
<i>трет</i> - $C_4H_9\sim$ , $\sim C=CH_2$ , $\sim HC=C(CH_3)_2$	0
$\sim COOH$ , $\sim C(O)CH_3$	10
$\sim OH$	35
$\sim NH_2$	45
$\sim C(O)SP(O)(OR)_2$	55
$\sim C_6H_4OH$	135

ная стабильность этих полимеров связана с образованием дитиофосфатных радикалов, ингибирующих распад ПИБ [88].

Широкое распространение получили беззолные присадки, являющиеся продуктами взаимодействия полиизобутиленантарного ангидрида с аминами:



Особенностью сукцинимидных присадок к моторным маслам является их эффективное моющее и диспергирующее действие [95].

Использование ПИБ с карбоксильными и кетонными концевыми группами в качестве пластифицирующей добавки к резинам позволяет улучшить морозостойкость и физико-механические свойства вулканизатов хлоропренового каучука [96].

Масла на основе полиизобутиленароматических соединений отличаются низкой температурой застывания [20]. Насыщенные ПИБ также применяются как смазочные материалы в различных отраслях промышленности, медицине, косметике [78].

Достоинством гидрированных ПИБ является то, что при использовании их в качестве диэлектрической жидкости срок службы конденсаторов в 3—4 раза выше, чем при использовании конденсаторного октола (ненасыщенного ПИБ) [79].

Высокомолекулярный ПИБ обладает высокой химической стойкостью и сопротивляемостью к старению, но недостаточной совместимостью с минеральными наполнителями. Так как в технике защиты от коррозии и герметизации полимеры используют в смесях с наполнителями [92], наличие функциональных групп в ПИБ имеет важное значение в плане улучшения совместимости компонентов смеси. Наибольший интерес представляют функциональные производные ПИБ при получении различных прокладочных и пленочных материалов, а также компаундов, герметиков, невысыхающих мастик, липких лент, консистентных смазок, красок и других материалов общетехнического назначения. Изменением полярности макромолекул путем введения в ПИБ концевых функциональных групп, по-видимому, можно устранить также такие недостатки полиизобутиленовых герметиков, как низкая когезионная прочность, нестойкость в маслах, жирах, смазках и многих растворителях [92].

В работе [97] приведены примеры эффективного использования ПИБ с концевыми карбоксильными группами для модификации выпускаемых промышленностью полимеризационных композитов на основе акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера.

Кроме традиционных для ПИБ путей применения, синтез функциональных производных ПИБ открывает перспективы для создания жидких каучуков нового типа [2]. Сочетание насыщенности изобутиленовой цепи, придающей изделиям на основе высокомолекулярных полимеров и

сополимеров изобутилена высокую химическую стойкость, газонепроницаемость, совместимость с некоторыми полимерами, с преимуществами переработки жидких каучуков, содержащих высокореакционноспособные группы, должно обеспечить этим соединениям разнообразные области применения. Отверждение олигоизобутилендикарбоновой кислоты эпоксисоединениями в присутствии в качестве катализатора третичных аминов сопровождается образованием резин с регулярной пространственной сеткой [90].

Наличие реакционноспособной хлорангидридной группы в ПИБ позволяет провести последующую прививку крахмала по  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группам [98], а также получать блок-сополимер ПИБ с полистиролом при реакции с «живым» полимером [86].

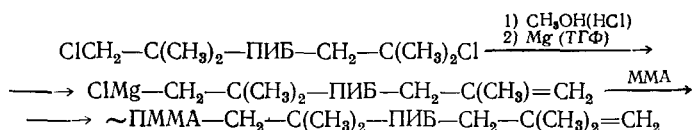
В зависимости от числа и природы реакционноспособных групп функциональные производные ПИБ могут выступать в качестве форполимеров при синтезе блок-сополимеров типа ПИБ-А, А-ПИБ-А,  $(\text{ПИБ})_n \text{А}_m$ , где А — блоки полимера, отличающегося по природе от ПИБ. Например, иницированием катионной полимеризации стирола или его алкилпроизводных под действием макромолекулярного инициатора  $(\text{ПИБ}-\text{Cl} + \text{алкилалюминийгалогенид})$  получены диблок  $(\text{ПИБ} - \text{ПСТ})$  и триблок  $(\text{ПСТ} - \text{ПИБ} - \text{ПСТ})$  сополимеры [99].

Монофункциональный ПИБ с концевым атомом хлора при третичном атоме углерода при добавлении  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и стирола образует с конверсией до 98% блок-сополимер ИБ со стиролом с молекулярной массой до 80—100 тысяч [100]. Аналогичным путем синтезированы функциональные производные диблок-сополимеров изобутилена со стиролом или  $\alpha$ -метилстиролом. В качестве форполимера использовали ПИБ с молекулярной массой от 9300 до 14 300, имеющий на одном конце цепи третичный атом Cl, а на другом конце — группу  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$  или  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\sim$  [37]. В работе [101] показано, что передача цепи на  $\alpha$ -метилстирол с образованием гомополимера в этом случае не имеет места, и продукт характеризуется мономодальным молекулярно-массовым распределением.

Реакция бифункционального ПИБ с концевыми атомами хлора (молекулярные массы в интервале 30 000—100 000) с  $\alpha$ -метилстиролом в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  приводит к триблок-сополимеру, состоящему из центрального блока ПИБ и двух концевых блоков поли- $\alpha$ -метилстирола [48].

Синтезированный на основе  $\alpha,\omega$ -дихлор-ПИБ — полимерный реактив Гриньяра используется для получения нового блок-сополимера поли(изобутилен — блок — метилметакрилат) [43] по схеме 18:

Схема 18



ММА — метилметакрилат; ПММА — полиметилметакрилат.

Благодаря наличию в составе полученных продуктов блоков полистирола, поли- $\alpha$ -метилстирола, полиметилметакрилата и других, они проявляют свойства термоэластопластов [43]. Это открывает новые перспективные области применения полимеров изобутилена.

Способы введения концевых функциональных групп в ПИБ отражают особенности синтеза и свойств полимера. Неприменимость к ПИБ традиционного для полимеров на основе анионноактивных мономеров метода функционализации, основанного на принципе «живой полимеризации», ограниченные возможности полимераналогичных превращений по концевой двойной связи обуславливают применение новых приемов. К их числу относится регулируемая на уровне элементарных стадий иницирования и обрыва (передачи) цепи катионная полимеризация ИБ с использованием специально подобранных комплексных ка-

тализаторов, слабых электронодонорных соединений — передатчиков цепи, протонных ловушек и т. д., позволяющая осуществлять синтез ПИБ с заданными функциональными группами на конце цепи. При-своенное этому способу функционализации ПИБ образное название — «молекулярная инженерия» [102] метко отражает высокий уровень решения проблемы: наряду с заданной функциональностью и распределением по функциональности обеспечиваются определенные молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, микроструктура полимера. Другими словами, речь идет о регулируемом на разных уровнях синтезе функциональных производных ПИБ.

Дальнейшим развитием исследований контролируемой катионной полимеризации ИБ, протекающей в отсутствии протонного инициирования и передачи цепи на мономер, можно приблизиться и даже превзойти синтетические возможности «живущих» систем в получении разнообразных блок- и привитых сополимеров [102].

Синтез регулируемых катионных сополимеров ИБ с диеновыми (1,4-присоединение) и триеновыми (1,6-присоединение) мономерами с последующей окислительной деструкцией в специально подобранных условиях также открывает широкие возможности для получения функциональных производных ПИБ. Несмотря на многостадийность и сложность методы окислительной деструкции могут успешно конкурировать с полимеризационными способами получения функциональных производных ПИБ, особенно при синтезе высокомолекулярных диспертов и диоксидов. Модификацией ПИБ по концевым группам удается существенно расширить круг химических превращений и применение полимера в качестве герметиков, масел, присадок и т. д. Наличие у функциональных производных ПИБ реакционноспособных групп позволяет химически сочетать этот полимер с «несовместимыми» с ним пластиками, эластомерами с образованием полимерных продуктов с уникальным комплексом свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гетербок Г. В кн.: Полиизобутилен и сополимеры изобутилена. Л.: Гостоптехиздат, 1962, с. 363.
2. Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. В кн.: Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983, с. 200.
3. Эйдус Я. Т., Нефедов Б. К. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 83.
4. Gandini A., Cheradame H. *Advances in Polymer Science*, v. 34/35, Berlin — Heidelberg — New York: Springer — Verlag, 1980, p. 289.
5. Puskas J., Kaszas G., Kennedy J. P., Kelen T., Tüdös F. J. *Macromol. Sci.*, 1982—83, v. 18, A, p. 1229.
6. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971, с. 669.
7. Ремпп П., Франта Е. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 2529.
8. В кн.: Катионная полимеризация/Под ред. П. Плева. М.: Мир, 1966, с. 584.
9. Кеннеди Дж. В кн.: Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978, с. 430.
10. Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Худайбердина З. И., Ильяева Э. М., Минскер К. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 185.
11. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Новиков Д. Д., Позняк Т. И., Прочухан Ю. А., Кириллов А. П., Свинухов А. Г. Там же, 1979, т. 21Б, с. 468.
12. Puskas J., Banas E. M., Nerheim A. G. J. *Polym. Sci. Polym. Symp.*, 1976, v. 56, p. 191.
13. Tokura N., Natsuda M., Shirai I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1962, v. 35, p. 371.
14. Guhaniyogi S. C., Kennedy J. P., Ferry W. M. J. *Macromol. Sci.* 1982, v. 18A, p. 25.
15. Kriz J., Marek M. *Makromol. Chem.*, 1973, v. 163, p. 155.
16. Слободин Я. М., Матусевич Н. И. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 774.
17. Kennedy J. P., Chou R. T. J. *Macromol. Sci.*, 1982, v. 18A, p. 3.
18. Kennedy J. P., Chou R. T., Chang V. S. C. J. *Macromol. Sci.*, 1982, 18A, p. 39.
19. Russell K. E., Vail L. G. M. C., Woolston M. E. *Europ. Polym. J.*, 1979, v. 15, p. 969.
20. Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Нелькенбаум Э. М., Гатауллин П. Ф., Козлов В. Г., Минскер К. С. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 227.
21. Penfold I., Plesch P. H. *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 311.
22. Rooney J. M. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1980, v. 25, p. 1365.
23. Kubiczek L., Adamowicz A., Helper I. *Polymery-tworz. Wielkoczacestczk*, 1973, v. 18, p. 480.
24. Бетел Д., Голд В. В кн.: Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970, с. 416.
25. Kennedy J. P., Bank S., Squires R. G. J. *Macromol. Sci.*, 1967, v. 1A, p. 977.
26. Kennedy J. P., Squires R. G. *Ibid.*, 1967, v. 1A, p. 805.

27. Kennedy J. P., Squires R. G. Ibid., 1967, v. 1A, p. 995.
28. Kennedy J. P. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1976, v. 5, p. 1.
29. Magagnini P. L., Cesca S., Giusti P., Priola A., Di Maina M. Makromol. Chem., 1977, v. 178, p. 2235.
30. Bawer R. F., Laffair R. T., Russell K. E. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 1251.
31. Bawer R. F., Russell K. E. J. Polym. Sci., 1971, v. 1A, p. 1451.
32. Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Нелькенбаум Ю. Я., Романко В. Г., Петрова В. Д., Минскер К. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 1331.
33. Kennedy J. P., Rengachary S. Advances in Polymer Science, v. 14, Berlin — Heidelberg — New York: Springer — Verlag, 1974, p. 1.
34. Kennedy J. P., Gillham J. K. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1971, v. 12, p. 463.
35. Kennedy J. P., Feinberg S. L., Huang S. Y. Ibid., 1976, v. 17, p. 194.
36. Kennedy J. P., Desai N. V., Sivaram S. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6386.
37. Kennedy J. P. J. Macromol. Sci., 1979, v. 13A, p. 695.
38. Mandal B., Kennedy J. P. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 833.
39. Mandal B., Kennedy J. P., Kiesel R. Ibid., 1978, v. 16, p. 821.
40. Kennedy J. P., Castner K. F. Ibid., 1979, v. 17, p. 2055.
41. Kennedy J. P., Chang V. S. C. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1980, v. 21, p. 146.
42. Kennedy J. P., Chang V. S. C., Guyot A. Advances in Polymer Science, v. 43, Berlin — Heidelberg — New York: Springer — Verlag, 1982, p. 1.
43. Kennedy J. P., Chen F. J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 310.
44. Kennedy J. P., Huang S. Y., Smith R. A. J. Macromol. Sci., 1980, v. 14A, p. 1085.
45. Kennedy J. P., Chung D. Y. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1980, v. 21 p. 150.
46. Kennedy J. P., Smith R. A. Ibid., 1979, v. 20, p. 316.
47. Fehervari A., Kennedy J. P., Tüdös F. J. Macromol. Sci., 1981, v. 15A, p. 215.
48. Kennedy J. P., Smith R. A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 1523.
49. Fehervari A., Kennedy J. P., Tüdös F. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 320.
50. Taha M., Rigai G., Pietrasanta Y., Platzner N., Sudres P., Raynal S. Makromol. Chem., 1981, v. 182, p. 2545.
51. Clouet F., Zwick V., Franta E., Brossas J. Polym. Bull., 1982, v. 7, p. 449.
52. Olah G. A., Kuhn S. J., Barnes D. G. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2686.
53. Петров А. А., Генусов М. Л. В кн.: Ионная теломеризация. Л.: Химия, 1968, с. 296.
54. В кн.: Синтетический каучук/Под ред. Уитби Г. С., Л.: ГХИ, 1957, с. 998.
55. Мягченков В. Я., Береснев В. В., Кирпичников П. А., Степанов Е. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 407.
56. Садыхов З. А. Там же, 1979, т. 247, с. 399.
57. Мельников М. Я. Там же, 1979, т. 245, с. 647.
58. Malhotra S. L., Minh Ly, Blanchard L. P. J. Macromol. Sci., 1982, v. 18A, p. 455.
59. Warren R. W., Gates D. S. Driscoll G. L. J. Polym. Sci., 1971, v. 9, p. 717.
60. Kira E., Gillham J. K. J. Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20, p. 2045.
61. Сангалов Ю. А., Прочухан Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20В, с. 686.
62. Сангалов Ю. А., Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А. Там же, 1983, т. 25А, с. 1451.
63. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Прочухан Ю. А. Там же, 1983, т. 25А, с. 1458.
64. Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Худайбердина З. И., Минскер К. С. Там же, 1981, т. 23А, с. 2652.
65. Слегова Л. И., Прокофьев Я. Н., Петрова В. Д., Паутов П. Г. В сб.: Научн. тр. НИИ мономеров для синтетического каучука, 1981, № 4, с. 130.
66. Kriz J., Marek M. J. Makromol. Chem., 1973, v. 163, p. 171.
67. Baldwin F. P., Burton G. W., Griesbaum K., Hanington G. Addition and Condensation Polymerization Processes, Washington: D. C., 1969, p. 448.
68. Beresnew W. W., Saripov I. N., Kirpitschikov P. A. Plaste und Kautschuk, 1975, S. 397.
69. Kennedy J. P., Rose L. R., Nuyken O. Polym. Bull., 1981, v. 5, p. 5.
70. Гордиенко В. И., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Синайский Г. М. Каучук и резина, 1975, с. 4.
71. Заринов И. Н., Береснев В. В., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 2228.
72. Guizard C., Cheradame H. Europ. Polym. J., 1981, v. 17, p. 121.
73. Разумовский С. Д., Березова Л. В., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, с. 223.
74. Кирпичников П. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 2457.
75. Ясман Ю. Б., Худайбердина З. И. В сб.: Тез. докл. конф. молодых ученых, БФАН СССР. 1981, с. 101.
76. Белов П. С., Гуляев И. А., Коренев К. Д., Главати О. Л., Попович Т. Д., Гарун Я. Е., Турчин Г. В. Нефтехимия и нефтепереработка, 1981, № 9, с. 14.
77. Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Минскер К. С. В сб.: Тез. докл. V микросимп. «Успехи нонной полимеризации». Прага, 1982, с. 29.
78. Weissner O., Novak J., Vavrecka P., Mostesky J. Chem. Prum., 1979, v. 29, p. 360.
79. Ясман Ю. Б., Прокофьев К. В., Худайбердина З. И., Гладких И. Ф., Нелькенбаум Э. М., Сангалов Ю. А., Минскер К. С. Нефтехимия, 1983, с. 507.
80. Каржев В. И., Гончарова Н. В., Сильченко Е. И., Булекова Е. А., Майкова М. В. Химия и технология топлив и масел, 1977, № 8, с. 20.
81. Chang V. S. C., Kennedy J. P. Polym. Bull., 1981, v. 5, p. 379.

82. Шамаева З. Г., Попова В. В., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А. В сб.: Тез. докл. VI конф. «Старение и стабилизация полимеров», Уфа, 1983, с. 166.
83. Kennedy J. P., Chang V. S. C., Smith R. A., Ivan B. Polym. Bull., 1979, v. 1, p. 575.
84. Kennedy J. P., Chang V. S. C., Francik W. P. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 2809.
85. Ivan B., Kennedy J. P., Chang V. S. C. Ibid., 1980, v. 18, p. 3177.
86. Kennedy J. P., Chung D. Y. L., Guyot A. Ibid., 1981, v. 19, p. 2737.
87. Береснев В. В., Юнусов О. А., Кирпичников П. А., Шакирова А. К. Каучук и резина, 1981, № 3, с. 10.
88. Береснев В. В., Серобян А. К., Кирпичников П. А. Хим. и техн. топлив и масел, 1978, № 8, с. 23.
89. Wondraczak R. M., Kennedy J. P. Polym. Bull., 1981, v. 4, p. 445.
90. Зарипов И. Н., Насыбуллин Ш. А., Лазарева Л. М., Файзуллин И. Н. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 640.
91. Прокофьев К. В., Вербицкий Б. Г., Рогов С. А., Кириченко Л. Н. Низкомолекулярные полибутены, тематический обзор, серия: Нефтехимия и сланцепереработка, М.: ЦНИИТЭНефтехим., 1982, с. 50.
92. Лабутин А. Л. В кн.: Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. Л.: Химия, 1982, с. 214.
93. Ахмедов А. И., Левшина А. Н., Садыков З. И. Нефтехимия, 1979, с. 134.
94. Каплан С. З., Радзевенчук И. Ф. В кн.: Вязкостные присадки и загущенные масла, Л.: Химия, 1982, с. 133.
95. Кулиев А. М. В кн.: Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1972, с. 360.
96. Береснев В. В., Мирзаянов Р. Г., Кирпичников П. А., Теллямов И. И. Каучук и резина, 1981, № 5, с. 26.
97. Сыров А. А., Аникина Т. А., Колосова Т. О., Гордиенко В. И. В сб.: Всесоюзн. семинар по химии озона. Тбилиси, 1981, с. 96.
98. Taketomo K., Kondo M., Imoto M. Memoirs Fac. Eng. Osaka City Univ., 1964, v. 6, p. 221.
99. Kennedy J. P., Melby E. G., Vidal A. J. Macromol. Sci. 1975, v. 9A, p. 833.
100. Kennedy J. P., Feinberg S. C., Huang S. Y. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 243.
101. Kennedy J. P., Huang S. Y., Smith R. A. Polym. Bull., 1979, v. 1, p. 371.
102. Kennedy J. P. J. Macromol. Sci., 1980, v. 14A, p. 1.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР, Уфа