

## ПЕРОКСИСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

© А. И. Рахимов, О. С. Богданова

Волгоградский государственный технический университет  
E-mail: organic@vstu.ru

Поступила в Редакцию 16 октября 2018 г.  
После доработки 21 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

*Изучена сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с пероксисодержащими акрилатами и метакрилатами в массе при различной температуре, продолжительности процесса и соотношении исходных мономеров, а также влияние указанных параметров на выход и состав сополимеров. Синтезированные сополимеры использованы в качестве покрытий при креплении нелатунированного металлокорда с повышенной разрывной прочностью и высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями на основе сополимера 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с метакриловой кислотой.*

Ключевые слова: сополимеризация, акрилатные и метакрилатные пероксиды, 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, покрытия, улучшенные прочностные характеристики.

DOI: 10.1134/S0044461819030046

Известно, что полимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ТХБ) широко используются, так как обладают рядом ценных свойств и способны образовывать прочные пленки с повышенной адгезией к металлу, резине и искусственным материалам [1].

Для улучшения свойств покрытий на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 проводится его модификация аминами, амидами или (мет)акриловыми кислотами [1, 2], которая ограничивает и усложняет получение и применение покрытий. В то же время известно, что можно существенно улучшить адгезионные свойства полимера введением в его структуру пероксидных групп [3], наиболее простым методом их введения является сополимеризация пероксисодержащих мономеров с 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3.

Целью исследования являлась разработка способа получения новых композиционных материалов с улучшенными характеристиками, изучение их свойств и применения в качестве эффективных покрытий и адгезивов.

метокси]этаном (I), 1-*трет*-бутилперокси-2[1-(акрилоилокси)этокси]этаном (II), 1-*трет*-бутилперокси-2[1-(метакрилоилокси)метокси]этаном (III) в массе проводили в запаянных, освобожденных от кислорода ампулах при 40–60°C в течение 10–80 ч в присутствии инициатора — дициклогексилпероксидкарбоната или персульфата калия (0.5–1 мол% от массы мономеров) по методике [4]. Соплимеры очищали двукратным переосаждением из бензола или тетрагидрофурана в метанол, сушили до постоянной массы при комнатной температуре или в вакууме при 30°C.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на хлор. Вязкость сополимеров измеряли в бензоле (ксилоле) при 25°C по методике [5]. Термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе МОМ (Венгрия) на воздухе со скоростью нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup>. Испытания адгезивов на прочность проводили согласно ГОСТ 14311–85. Стойкость покрытий к коррозии оценивали по методике [6].

### Экспериментальная часть

Сополимеризацию ТХБ с пероксидными мономерами 1-*трет*-бутилперокси-2[1-(акрилоилокси)-

### Обсуждение результатов

Сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с пероксисодержащими акрилатами и метакрилатами —

белые или слегка окрашенные порошки, хорошо растворимые в ароматических, хлорсодержащих углеводородах и тетрагидрофуране. Сополимеры, содержащие более 11 мол% звеньев пероксидных мономеров, при комнатной температуре нерастворимы в бензоле и не полностью растворимы (на 50–60 об%) в тетрагидрофуране при нагревании.

Проведена сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со следующими пероксисодержащими акрилатами и метакрилатами (I)–(III), полученными

реакцией  $\alpha$ -(хлоралкокси)-*трет*-бутилпероксиэтанов с солями акриловой и метакриловой кислот [7].

Изучено влияние соотношения исходных реагентов, температуры и продолжительности процесса на выход и состав сополимеров при сополимеризации в массе (табл. 1). Установлено, что температура практически не влияет на состав акрилатного и метакрилатного сополимеров [на примере пероксидов (I), (III)], но выход сополимеров увеличивается с ростом температуры и продолжительности процесса (соот-

Таблица 1

Сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с пероксидными мономерами (I)–(III) в массе

Исходное соотношение мономеров, мол%	$T$ , °C	Время реакции, ч	Выход сополимера, мол%	Состав сополимера ТХБ:пероксид, мол%	$\eta_{уд}^{25,*}$ дл·г <sup>-1</sup> , бензол
ТХБ:пероксид (I)					
80:20	40	10	45.1	95.0:5.00	0.22
80:20	50	10	60.0	97.0:3.00	0.35
80:20	50	20	70.2	96.5:3.50	0.16
80:20	50	30	65.4	95.9:4.10	—
80:20	50	80	70.0	96.0:4.00	—
80:20	60	10	62.1	96.8:3.20	0.17
50:50	40	10	18.5	93.5:6.50	0.14
50:50	50	10	28.7	93.2:6.80	0.13
50:50	60	10	31.7	92.2:7.80	0.12
25:75	50	10	13.5	—	—
ТХБ:пероксид (II)					
90:10	50	10	86.5	98.0:2.00	0.51**
80:20	50	10	73.0	92.0:8.00	0.40**
50:50	50	10	25.0	92.0:8.00	—
ТХБ:пероксид (III)					
80:20	40	10	61.5	88.5:11.5	0.30
80:20	40	20	67.5	88.6:11.4	0.33
80:20	50	10	54.1	88.8:11.2	0.23
80:20	60	10	50.7	89.8:10.2	0.46
50:50	40	22	47.6	82.7:17.3	—
50:50	60	22	40.1	54.1:45.9	—

\* Характеристическая вязкость.

\*\* В ксилоле.

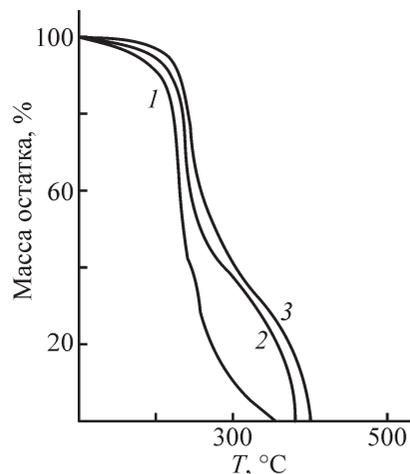
ношение 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и пероксидного мономера 80:20).

Увеличение содержания пероксидного мономера в исходной смеси до 50 мол% приводит к возрастанию содержания пероксигрупп в сополимере от 3–11 до 6.5–45 мол%, при этом выход сополимера уменьшается в 1.5–2.4 раза.

Кроме того, уменьшение характеристической или удельной вязкости с увеличением содержания пероксидных мономеров в исходной смеси (табл. 1) свидетельствует, по-видимому, о большем участии их в реакциях обрыва реакционных цепей. Известно, что мономер метилметакрилата (ММА) реагирует с полимерными радикалами бутадиена и хлоропрена с большей скоростью, чем метилакрилат (МА):  $K_{AB}$  пар МА–бутадиен и ММА–бутадиен равны 105 и 140 соответственно [8]. Этим, по-видимому, объясняется большая активность пероксидного мономера (III) по сравнению с мономерами (I) и (II), что дает возможность ввести большее количество звеньев пероксида в сополимер (табл. 1).

Авторами проведена идентификация продуктов термолитиза пероксидных мономеров на примере насыщенного аналога мономера (II) — [(*трет*-бутилперокси)этоксиметил]пропаноата. Это позволило установить наиболее вероятные пути превращения генерируемых радикалов. Образование соответствующих непредельных кислот и эфиров этиленгликоля [9], по-видимому, приводит к повышению термостойкости сополимеров и снижению термоокислительной деструкции при температуре 220°C. По данным термогравиметрического анализа температура начала потери массы при нагреве сополимеров на воздухе на 50–100° выше, чем у гомополимера, синтезированного в этих условиях (см. рисунок).

Синтезированные сополимеры были использованы в качестве покрытий при креплении нелатунированного металлокорда конструкции 22Л15. Из данных



Термогравиметрические кривые при нагревании сополимеров на воздухе.

1 — поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, 2 — сополимер ТХБ с 1-*трет*-бутилперокси-2[1-акрилоилокси]метокси]этаном (I), 3 — сополимер ТХБ с 1-*трет*-бутилперокси-2[1-метакрилоилокси]метокси]этаном (III).

табл. 2 видно, что разрывная прочность покрытий на основе сополимера ТХБ с пероксидными мономерами значительно (в 1.8–3.1 раза) выше, чем при использовании в качестве сомономера метакриловой кислоты, а в случае пероксида (I) лишь немного уступает по прочности адгезиву на основе латунированного металлокорда.

Кроме того, полимерное покрытие металлокорда сополимерами ТХБ с пероксидными мономерами обеспечивает его высокие антикоррозионные свойства: при выдержке стальных пластин с покрытием из полученного сополимера ТХБ с пероксидом (III) коррозионная стойкость значительно увеличивается по сравнению с покрытием на основе сополимера ТХБ с метакриловой кислотой, полученным в тех же условиях (табл. 3).

Таблица 2

Прочность связи металлокорда с резиной в зависимости от типа адгезива

Обработка в коррозионной среде	Прочность связи металлокорда с резиной, кг·с <sup>-1</sup> , при использовании адгезива					
	латунированный металлокорд	ТХБ–метакриловая кислота	ТХБ–(I)		ТХБ–(II)	
			исходное соотношение ТХБ:пероксид, мол%			
			80:20	50:50	25:75	80:20
До обработки	25	7	17.5–20	18.5–22	19.5–22	15.5
После обработки	0	3	—	19.5	20.0	—

**Таблица 3**  
Стойкость к коррозии покрытий на основе сополимеров ТХБ

Среда	Стальная пластинка без покрытия		Стальная пластинка с покрытием сополимерами ТХБ			
			с метакриловой кислотой		с пероксидом (III)	
	время выдержки, ч	степень коррозии, мас%	время выдержки, ч	степень коррозии, мас%	время выдержки, ч	степень коррозии, мас%
Дистиллированная вода	3	100	145	40	220	5
Грунтовая вода	1	100	49	100	100	5

### Выводы

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что изученные пероксидные мономеры: 1-*трет*-бутилперокси-2[1-(акрилоилокси)-этокси]этан (II) и 1-*трет*-бутилперокси-2[1-(метакрилоилокси)метокси]этан (III) перспективны в процессе получения сополимеров с 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 и рекомендуются для применения в качестве полимерных покрытий и адгезивов с высокими антикоррозионными и прочностными характеристиками.

### Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лаборатории высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН за помощь при проведении сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с пероксисодержащими синтезированными мономерами и изучении их некоторых физико-механических характеристик.

### Список литературы

- [1] Сунрун А. П., Соболева Т. А., Воинцева И. И. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. № 9. С. 2125–2128.
- [2] Соболева Т. А., Климентова Н. В., Воинцева И. И. // Пласт. массы. 1978. № 6. С. 12–14.
- [3] Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. 559 с.
- [4] Rakhimov A. I. Initiators for Manufacture of PVC. New York: Nova Sci. Publ., Inc., 2008.
- [5] Рафигов С. Р. // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. 1. № 10. С. 1558–1560.
- [6] Розенфельд И. Л., Жигалов К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1966. 375 с.
- [7] Рахимов А. И., Богданова О. С. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 11. С. 1927–1928 [Rakhimov A. I., Bogdanova O. S. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 11. P. 2379–2380].
- [8] Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 299 с.
- [9] Рахимов А. И., Богданова О. С. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 5. С. 807–809 [Rakhimov A. I., Bogdanova O. S. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. N 5. P. 807–809].