

На правах рукописи

КАЮМОВА МАРГАРИТА АЛМАСОВНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КИСЛОРОД- И АРИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Башкирский государственный университет” и в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Абдуллин Марат Ибрагимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Прочухан Юрий Анатольевич

доктор химических наук, профессор
Сангалов Юрий Александрович

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится 2 февраля 2007 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу 450054, Башкортостан, Уфа, проспект Октября, 71.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 26 декабря 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химическая модификация полимеров - это один из способов получения новых полимерных материалов. Удобными для модификации являются полимеры, содержащие в составе макромолекул реакционноспособные группировки, например ненасыщенные структуры. К таким соединениям относятся прежде всего продукты полимеризации диенов. В отличие от 1,4-полидиенов химическая модификация 1,2-полидиенов остается практически неизученной. В этом плане перспективным объектом модификации является 1,2-полибутадиен, в составе макромолекул которого имеются боковые группировки с двойными $>C=C<$ связями. Поскольку в настоящее время химическая индустрия начинает активно осваивать производство 1,2-полибутадиенов изучение химической модификации и физико-химических свойств продуктов модификации указанных полимеров представляется актуальным, имеет научный и практический интерес.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры технической химии Башкирского государственного университета по теме: “Синтез и исследования в области создания новых полимерных материалов” (регистрационный номер 01-990006174).

Цель работы. Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена путем введения в состав макромолекул кислородсодержащих, арил- и ариламиногрупп. При этом решались следующие конкретные задачи:

1. синтез гидрокси- и формилпроизводных синдиотактического 1,2-поли-бутадиена;
2. получение арилсодержащих полимеров на основе гидрокси- и формилпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена;
3. химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена путем введения в состав макромолекул полимера ариламиногрупп;
4. изучение физико-химических свойств синтезированных полимерных продуктов.

Научная новизна и практическая значимость. Синтезированы новые полимерные продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие в составе макромолекул гидроксильные и формильные группы. Изучено влияние степени функционализации 1,2-СПБ альдегидными группами на характеристическую вязкость, термическую стабильность, температуру текучести, температуру стеклования полимера. На основе гидрокси- и формилпроизводных 1,2-полибутадиена синтезированы полимерные продукты, содержащие в составе макромолекул ароматические заместители. Осуществлена химическая модификация 1,2-СПБ путем введения в состав макроцепей ароматических заместителей по реакции Фриделя-Крафтса. Определены молекулярная масса, среднеквадратичные размеры макромолекулярного клубка, величины второго вириального коэффициента 1,2-СПБ, модифицированного ароматическими аминами.

Апробация работы. Результаты работы доложены на I-ой Всероссийской конференции по каучуку и резине (Москва, 2002 г), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г), III Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2004” (Москва, 2004 г), Первой Всероссийской конференции “Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии” (Москва, 2005 г), на Международном съезде “European Polymer Congress” (Moscow, 2005 г), Девятой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры-2005” (Одесса-2005 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 8 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 115 страницах, содержит 6 таблиц, 55 схем и 7 рисунков. Состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 157 ссылок.

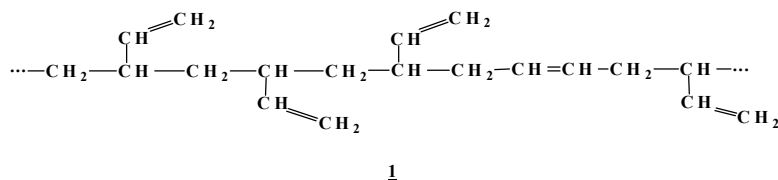
Автор выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность д.х.н., проф. Сигаевой Н.Н. и д.х.н., проф. Куковинец О.С. за ценные консультации, оказанные при выполнении работы и обсуждении экспериментальных результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Структура синдиотактического 1,2-полибутадиена

Методом ЯМР-спектроскопии была изучена и установлена структура синдиотактического 1,2-полибутадиена. В спектре ЯМР ^{13}C исходного полимера присутствовали характеристические сигналы звеньев 1,2-полимеризации бутадиена: триплеты при 113,8-114,9 м.д. и дублеты в области 142,7-143,2 м.д. винильных групп, а также дублетные сигналы при 38,6-39,1 м.д. и триплеты при 41,2-41,9 м.д., относящиеся к метиновым и метиленовым группам линейной цепи макромолекул. В спектре 1,2-СПБ наблюдались сигналы

конфигурационных мультиплетов атомов углерода блоков 1,2-звеньев, соответствующих синдио-, изо- и атактическим конфигурационным последовательностям в макроцепях. При этом в макромолекулах значительно преобладали (более 60%) синдиотактические последовательности мономерных звеньев. В углеродном спектре 1,2-СПБ имелись также дублетные сигналы олефиновых атомов углерода в области 127,6-130,6 м.д., указывающие на наличие в составе макромолекул 1,4-звеньев *транс*- и *цис*-конфигураций. Общее содержание 1,4-звеньев, рассчитанное из углеродного спектра исходного 1,2-СПБ, составляло около 10%. Согласно спектральным характеристикам строение исходного 1,2-СПБ можно представить в следующем виде:



Таким образом, в составе макромолекул исходного 1,2-СПБ наряду с последовательностями мономерных звеньев 1,2-полимеризации бутадиена-1,3 присутствуют также статистически распределенные *цис*- и *транс*-звенья 1,4-полимеризации диена.

2. Гидрокси- и формилпроизводные синдиотактического 1,2- полибутадиена

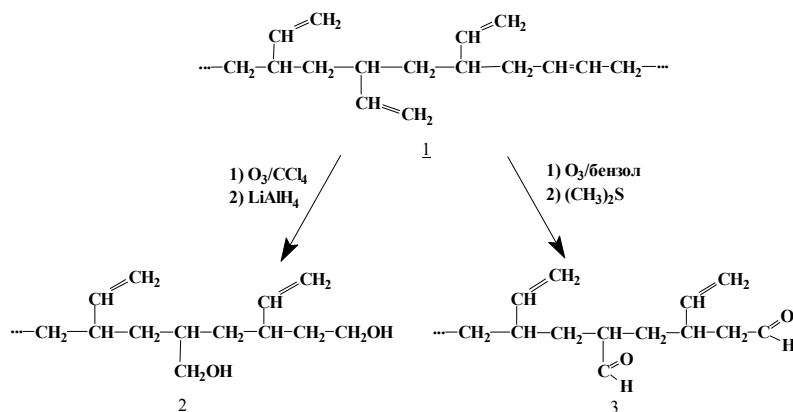
Для модификации макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащими группами был использован метод озонлиза, позволяющий в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление, отсутствие катализатора) целенаправленно вводить в макромолекулы по месту двойной >C=C< связи различные кислородсодержащие группировки.

2.1. Синтез гидрокси- и формилпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Синтез гидрокси- и формилпроизводных 1,2-полибутадиена осуществлялся путем озонирования полимера в среде растворителя (тетрахлорметан или бензол) с последующим восстановлением продуктов озонлиза. В качестве восстановителя продуктов озонлиза были использованы алюмогидрид лития или диметилсульфид.

Структура синтезированных соединений анализировалась методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Анализ ИК- и ЯМР-спектров полученных полимерных продуктов свидетельствовал об образовании гидроксилсодержащих производных 1,2-СПБ при восстановлении продуктов озонлиза 1,2-полибутадиена алюмогидридом лития и образовании формилпроизводных при восстановлении диметилсульфидом:

Схема 1.



Так, в спектре ЯМР ¹³C гидроксипроизводных 1,2-СПБ (**2**) в области 56,0-65,5 м.д. наблюдалась группа триплетных и дублетных сигналов метиленовых и метиновых групп -CH₂OH-фрагментов. В ИК-спектрах производных 1,2-СПБ (**2**) проявлялась широкая, характерная для спиртов, полоса поглощения в области 3200-3600 см⁻¹, причем с увеличением степени озонирования интенсивность пика гидроксильной группы возрастала.

В ИК-спектре продуктов (**3**), полученных при озонировании 1,2-СПБ с последующим восстановлением диметилсульфидом, наблюдалась полоса поглощения в области 1725 см⁻¹, характерная для альдегидной группы, при чем интенсивность полосы возрастала с увеличением глубины озонирования полидиена. Кроме того, в области 2775 см⁻¹ имелся обертоном, также характерный для ИК-спектров альдегидов. Наличие альдегидных групп в боковых фрагментах макромолекулы подтверждали и данные ЯМР-спектроскопии: наблюдались характерные дублетные сигналы карбонильных групп при 201,08 и 201,37 м.д.

в ЯМР ^{13}C -спектре, а также три уширенных синглета при 9,45, 9,52, 9,58 м.д., характерные для альдегидного протона в спектрах ЯМР ^1H . Содержание альдегидных групп в модифицированных 1,2-СПБ полимерных продуктах определяли из количественного соотношения альдегидных протонов с протонами двойных $>\text{C}=\text{C}<$ связей полимера с учетом в составе макромолекул звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации. Мольное содержание -СНО групп в макроцепях синтезированного полимерного продукта составляло 3, 6, 9, 12 и 15%.

Таким образом, с использованием метода восстановительного озонирования синтезированы на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена новые полимерные продукты, содержащие альдегидные или гидроксильные группы. Изменяя природу восстановителя можно вводить в состав макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащие группы различной химической природы, а контролируя степень озонирования 1,2-полибутадиена - регулировать количество кислородсодержащих группировок в макроцепях.

2.2. Некоторые физико-химические свойства кислородсодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Химическая модификация макромолекул полимера, как правило, вызывает изменение свойств полимера, поэтому было рассмотрено влияние введения в состав макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащих группировок на некоторые физико-химические характеристики полимера. Изучено влияние модификации макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащими группировками на вязкость растворов полимера, вискозиметрическую константу Хаггинса K_{η} , среднечисленную молекулярную массу M_n , температуры текучести T_f и стеклования $T_{ст}$, а также на термическую стабильность полимера.

На рис. 1 представлена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и среднечисленной молекулярной массы M_n (2) от содержания альдегидных групп в полимере. Из рисунка следует, что с увеличением содержания альдегидных группировок в составе макромолекул полимера характеристическая вязкость $[\eta]$ и среднечисленная молекулярная масса M_n заметно уменьшаются. Падение молекулярной массы M_n и характеристической вязкости имеет место уже на начальных стадиях озонирования полимера - в дальнейшем значения указанных параметров изменяются незначительно (рис. 1).

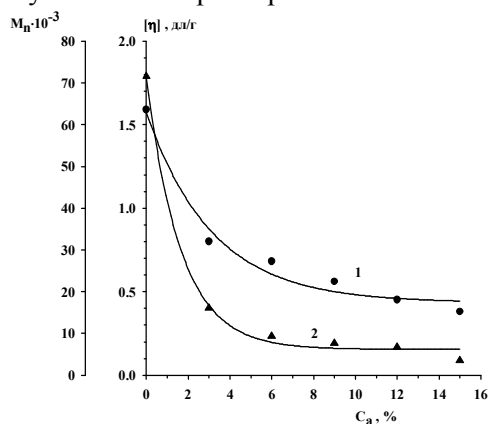


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и среднечисленной молекулярной массы M_n (2) от содержания альдегидных групп C_a в модифицированном 1,2-СПБ (растворитель - хлороформ, температура - 25°C).

Наблюдаемое снижение характеристической вязкости у модифицированного 1,2-СПБ может быть связано как с изменением термодинамического сродства полимера к растворителю, вследствие изменения химической природы полимера при введении в его состав кислородсодержащих групп, так и с деструкцией макроцепей в процессе химической модификации полимера.

Между величиной вискозиметрической константы Хаггинса K_{η} и степенью набухания макромолекулярного клубка и как следствие и характеристической вязкостью полимера имеет место определенная зависимость. Известно, что с улучшением термодинамического качества растворителя константа K_{η} уменьшается¹. Из экспериментальных результатов, суммированных в табл.1, следует, что увеличение содержания альдегидных групп в модифицированном 1,2-СПБ приводит к уменьшению константы Хаггинса, что свидетельствует об улучшении термодинамического сродства полимера к растворителю. Падение величины K_{η} должно приводить к увеличению размеров макромолекулярных клубков и возрастанию характеристической вязкости. Однако согласно экспериментальным данным (табл.1) уменьшение константы Хаггинса сопровождается снижением характеристической вязкости модифицированного 1,2-СПБ.

¹ Рафигов С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. – 329с.

Таблица 1.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическая константа Хаггинса $K\chi$ формилпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена (растворитель – хлороформ; температура 25°C)

№ п/п	Содержание альдегидных групп в 1,2-СПБ, %	$K\chi$	$[\eta]$, дл/г
1.	0	1,0	1,6
2.	3	0,6	0,8
3.	6	0,4	0,7
4.	9	0,4	0,6
5.	12	0,3	0,4
6.	15	0,2	0,3

Наблюдаемая картина, по-видимому, обусловлена тем, что на характеристическую вязкость в большей степени оказывает влияние уменьшение размеров макромолекул при модификации 1,2-полидиена, чем изменение термодинамического сродства полимера к растворителю при введении в макромолекулы альдегидных групп.

Изменение молекулярной массы 1,2-СПБ при модификации полимера следует связывать, в первую очередь, с разрывом присутствующих в макромолекулах внутренних двойных углерод-углеродных связей действием озона, поскольку озонолиз по боковым связям $>\text{C}=\text{C}<$ макроцепей не будет существенно отражаться на средней молекулярной массе полимера. После исчерпания внутренних двойных связей увеличение степени озонирования 1,2-СПБ приводит лишь к возрастанию содержания в макроцепях альдегидных групп, не оказывая существенного влияния на величину M_n (рис.1).

Химическая модификация полимера обычно заметно отражается на физико-механических свойствах полимерного продукта, в частности на его термомеханических характеристиках. Термомеханические свойства модифицированного 1,2-СПБ оценивались по параметрам «Температура текучести» T_T и «Температура стеклования» $T_{СТ}$. Из экспериментальных результатов, представленных на рис.2, следует, что функционализация 1,2-СПБ альдегидными группировками вызывает существенное изменение температуры текучести T_T и температуры стеклования $T_{СТ}$ полимера. Так, при введении в полимер уже 3-6 % мол. альдегидных групп T_T падала на $\sim 25^{\circ}\text{C}$ (рис.2). Дальнейшее увеличение содержания формильных группировок в макромолекулах модифицированного полидиена оказывало слабое влияние на величину T_T .

Таким образом введение в состав макромолекул 1,2-СПБ альдегидных группировок путем восстановительного озонирования полимера сопровождается антибатным изменением параметров T_T и $T_{СТ}$, что как следствие вызывает уменьшение температурного диапазона высокоэластического состояния полидиена. Учитывая, что при прочих равных условиях температура текучести полимера зависит в основном от средней молекулярной массы, то можно констатировать, что изменение T_T при модификации 1,2-СПБ определяется не столько наличием в составе макромолекул альдегидных группировок, сколько изменением степени полимеризации полидиена при его озонировании. Что касается изменения температуры стеклования 1,2-СПБ, то эффект следует связывать с увеличением размера сегментов макромолекул за счет усиления межмолекулярного взаимодействия при введении в состав макромолекул кислородсодержащих группировок.

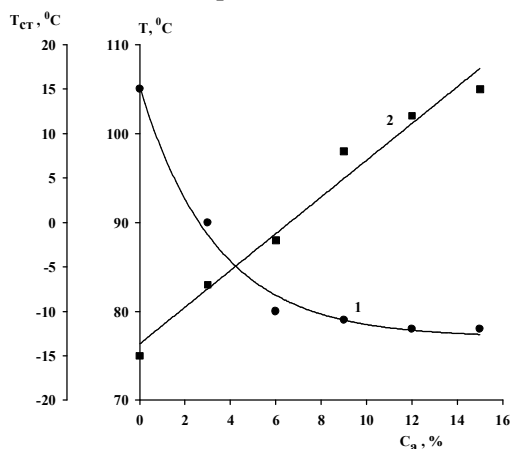


Рис. 2. Влияние содержания альдегидных групп в составе макромолекул модифицированного 1,2-СПБ на температуру текучести T_T (1) и температуру стеклования $T_{СТ}$ (2) полимера.

Термическая стабильность является важнейшей характеристикой, определяющей устойчивость полимера к температурным воздействиям и тем самым оказывающей существенное влияние на технологичность и эксплуатационные свойства полимера и материалов на его основе. В этой связи было изучено влияние химической модификации 1,2-СПБ кислородсодержащими группами на термическую стабильность полидиена. Термостабильность оценивали по параметру «Температура начала разложения полимера» T_d . На рис.3 представлена зависимость температуры начала разложения полидиена T_d , найденная методом термогравиметрического анализа, от содержания альдегидных групп в макроцепях. Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащих групп, в частности формильных, вызывает закономерное снижение температуры начала разложения полимера. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует, что температура начала разложения модифицированного полидиена определяется, главным образом, содержанием альдегидных групп в макроцепях, а не изменением средней молекулярной массы полимера при его модификации (см рис.1 и 3).

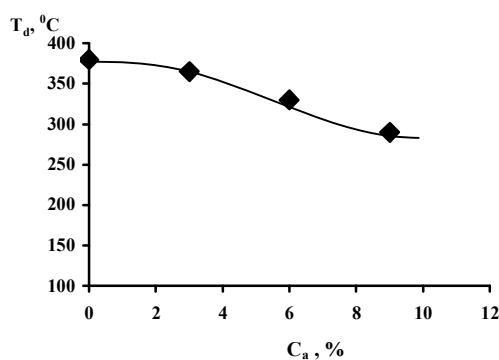


Рис. 3. Зависимость температуры начала разложения T_d модифицированного 1,2-СПБ (атмосфера – воздух, скорость нагрева – 5 град/мин) от содержания альдегидных групп C_a в полимере.

Таким образом, модификация макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащими группами путем восстановительного озонирования полидиена сопровождается разрывом двойных углерод-углеродных связей, присутствующими в основной цепи макромолекул, что приводит к уменьшению средней молекулярной массы и характеристической вязкости полимера. Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ кислородсодержащих группировок оказывает существенное влияние на термическую стабильность и термомеханические свойства полимера - присутствие в макромолекулах альдегидных групп вызывает сужение области высокоэластического состояния 1,2-полидиена, обусловленное снижением температуры текучести и увеличением температуры стеклования полимера. Одновременно наблюдается уменьшение термической устойчивости полимера.

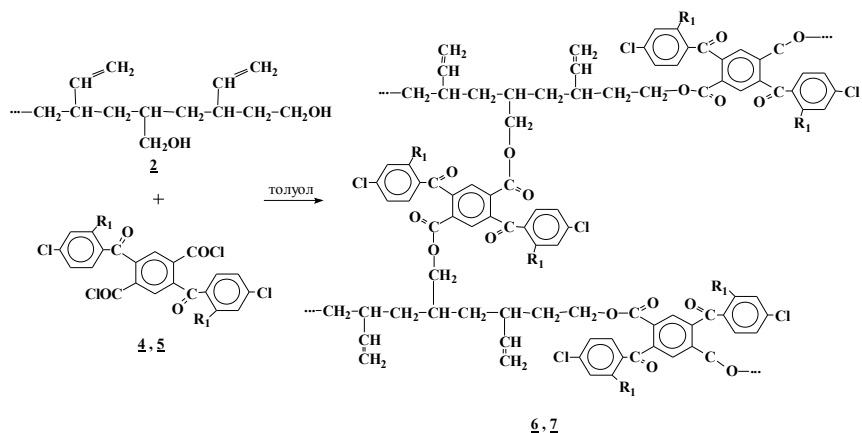
3. Арилпроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена

Изучена модификация макромолекул 1,2-СПБ ароматическими заместителями и некоторые физико-химические свойства синтезированных полимерных продуктов. Функционализация 1,2-СПБ ароматическими заместителями проводилась двумя способами: а) через кислородсодержащие производные 1,2-полибутадиена; б) непосредственным взаимодействием 1,2-СПБ с соответствующими ароматическими аминами.

3.1. Синтез арилсодержащих полимеров на основе гидрокси- и формил-производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Взаимодействием гидроксипроизводных 1,2-СПБ (2) с дихлорангидридами 2,4-ди(4-хлорбензоил)-или 2,4-ди(2,5-дихлорбензоил)терефталевой кислоты (4, 5) (растворитель – толуол, температура – 25°C) получены новые не описанные в литературе полимерные продукты (6, 7) (схема 2). Структура модификатов была установлена спектроскопически. В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствовали полосы при 1500, 1600 см^{-1} ароматического кольца. Одновременно в ИК-спектрах исчезали полосы поглощения, относящиеся к гидроксильным группам (3600 см^{-1}). Это свидетельствовало о расходовании гидроксигрупп в макромолекулах модифицированного 1,2-СПБ (2) при взаимодействии последнего с дихлорангидридами терефталевой кислоты (4, 5).

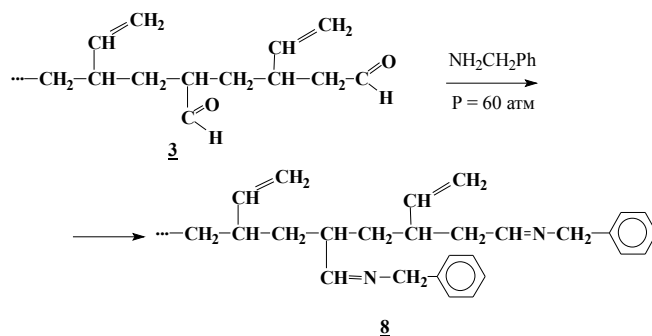
Схема 2.



Реакции гидроксипроизводных 1,2-СПБ (2) с дихлорангидридами (4, 5) сопровождались сшиванием макромолекул функционализированного полидиена через производные терефталевой кислоты (схема 2). На это, в частности, указывало и отсутствие растворимости модифицированного полимера во всех изученных органических растворителях – в ацетоне, бензоле, диметилформамиде, толуоле, хлороформе, тетрахлорметане, тетрагидрофуране.

Формилсодержащие производные 1,2-СПБ были использованы в качестве исходного продукта для синтеза полимерных продуктов, содержащих ароматические азотсодержащие заместители в макроцепях. С этой целью указанные производные 1,2-полидиена (3) вовлекались в реакции с бензиламином (температура 70⁰С, давление 60 атм., растворитель – хлороформ). Продукты модификации полидиена анализировались методом ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ¹³С продуктов взаимодействия формилпроизводных 1,2-СПБ с бензиламином кроме сигналов исходного полимера наблюдались слабопольный дублет при 162,0 м.д. и триплетный сигнал 65,1 м.д., свидетельствующие об образовании связи >C=N, и сигналы фенильных групп – дублеты в области 127,0-128,7 м.д. В протонных спектрах модифицированного полимера содержались слабопольный сигнал при 7,8 м.д. и синглет при 3,8 м.д. Величины химических сдвигов и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР указывали на образование иминных групп в боковой цепи полимера. Существенно, что сигналы альдегидных групп [δ =201,3 м.д. (ЯМР ¹³С) и δ =9,5 м.д. (ЯМР ¹Н)] в ЯМР-спектрах синтезированных бензилиминопроизводных 1,2-СПБ не обнаружены. Экспериментальные результаты позволяют заключить, что в указанных превращениях альдегидные группы расходуются практически количественно с образованием полимерного продукта (8) (схема 3):

Схема 3.



Таким образом, кислородсодержащие производные 1,2-полибутадиена могут быть вовлечены в дальнейшие реакции модификации, в частности с целью получения арилпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена различной химической структуры.

3.2. Синтез ариламинопроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена реакциями алкилирования ароматических аминов

Выше была показана возможность введения в состав макромолекул 1,2-СПБ ароматических заместителей через кислородсодержащие производные полидиена. Представлялось интересным изучить возможность модификации 1,2-СПБ ароматическими азотсодержащими группами путем непосредственного взаимодействия исходного полимера с соответствующими химическими реагентами, в частности с ароматическими аминами. В качестве модифицирующих агентов были выбраны N,N-диметиланилин, ацетанилид и анилин. Ароматические амины вовлекались в реакции с 1,2-СПБ в присутствии комплексного катализатора Na[AlCl₄] в среде предельных углеводородов.

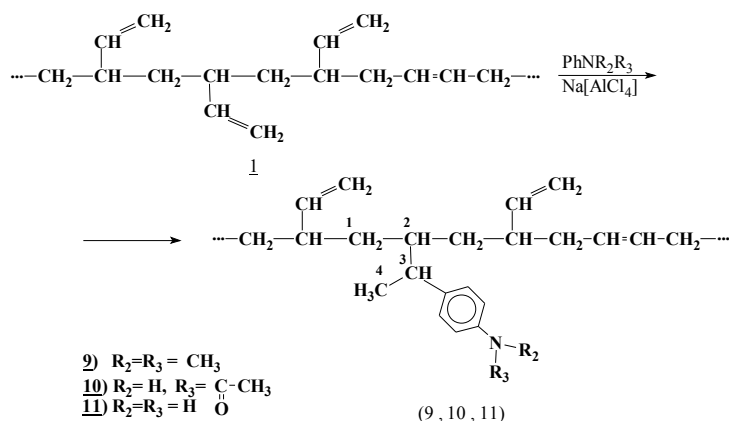
Структура синтезированных полимерных продуктов анализировалась методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектрах ЯМР функционализированного 1,2-СПБ присутствовал набор сигналов атомов

углерода в области 120-150 м.д. и протонов в области 7-8 м.д. ароматических колец. Так, в углеродном спектре 1,2-СПБ, модифицированного ацетанилидом, наблюдаются два синглетных сигнала 136,8 и 141,6 м.д. и два дублета при 131,2 и 124,3 м.д. фенильных групп и 173,4 – синглет и 23,5 м.д. – квартет амидной группы. В протонном спектре присутствовали сигналы ароматических протонов при 6,9 и 7,6 м.д. и 2,1 м.д. – CH_3 группы амида.

Сравнение экспериментально полученных величин химических сдвигов с аддитивными расчетными значениями указывало на электрофильное замещение преимущественно в *para*-положение бензольного кольца.

В спектре ЯМР ^1H полидиена, подвергнутого взаимодействию с N,N-диметиланилином, наблюдались сигналы ароматических протонов в пределах 6,9-7,8 м.д., а также двух метильных групп при 2,7 м.д. В углеродных спектрах всех изученных функционализированных полимерных продуктов присутствовали два дублетных сигнала при 48,2 и 44,6 м.д., а также квартет при 18,1 и триплет при 36,3 м.д., соответствующие атомам углерода 1-4 модифицированных звеньев 1,2-полимеризации бутадиена (см схему 4).

Схема 4.



В ИК-спектрах полимерных модификатов присутствовала полоса в области 1500-1600 cm^{-1} , характерная для ароматического кольца. Кроме того, в спектрах 1,2-СПБ, модифицированного ацетанилидом, наблюдалось поглощение при 1720 cm^{-1} , характерная для $>\text{C}=\text{O}$ связи, а в спектрах полимерных продуктов, модифицированных анилином, - поглощение первичной аминогруппы в области 3420 cm^{-1} .

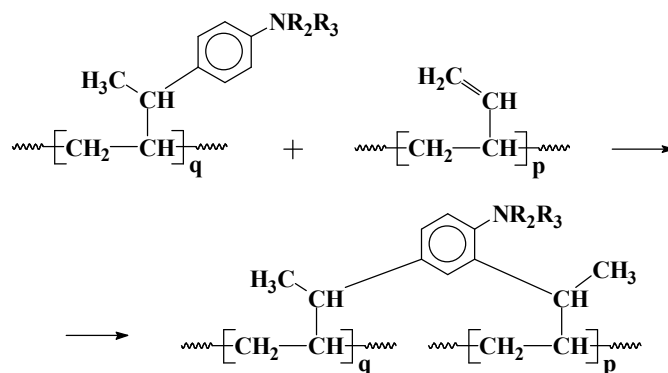
Принципиально реакция модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена азотсодержащими ароматическими заместителями может протекать как с участием винильных групп, так и двойных $>\text{C}=\text{C}<$ связей, присутствующими в основной цепи полимерных молекул. Однако величины химических сдвигов и мультиплетность сигналов спектров ЯМР свидетельствует о функционализации полимера по метиновому атому (α -атому углерода) винильных групп. Учитывая, что 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-звенья в составе макромолекул 1,2-СПБ содержатся в основном в виде единичных структурных звеньев отсутствие ариламиногрупп в составе указанных мономерных последовательностей, по-видимому, связано со стерическими затруднениями взаимодействия ароматических аминов с двойными связями основной цепи.

Экспериментальные результаты позволили заключить, что взаимодействие ароматических аминов с 1,2-СПБ происходит, главным образом, по винильным группам, а двойные углерод-углеродные связи в основной цепи макромолекулы полидиена остаются практически незатронутыми.

Обращает внимание, что увеличение концентрации модифицирующего агента - анилина, ацетанилида, N,N-диметиланилина, в реакционной массе (по крайней мере в пределах от 0,04 до 0,22 моль/л) не приводило к существенному росту интенсивности характеристических сигналов углерода в области 120-150 м.д. и протонов при 7-8 м.д. ароматических колец в спектрах ЯМР модифицированного 1,2-СПБ. Следовательно не происходило увеличения относительного количества ариламиногрупп на макромолекулу полимера - содержание функциональных групп во всех случаях не превышало 8 % мол. вне зависимости от содержания модифицирующего агента в реакционной смеси.

Наблюдаемая картина, по-видимому, связана с тем, что взаимодействие ароматических аминов с 1,2-СПБ не останавливается на стадии образования монозамещенного ароматического кольца, а происходит дальнейшее алкилирование ароматического амина 1,2-полибутадиеном, т.е. развиваются внутри- и межмолекулярные реакции функционализированных звеньев макромолекул модифицированного 1,2-СПБ с винильными группами (схема 5):

Схема 5.



Подобные внутримолекулярные реакции, как правило, сопровождаются изменением среднеквадратичного размера макроklubка, а межмолекулярные - изменением средней молекулярной массы полимера и размеров макромолекулярных клубков. В связи с этим были изучены молекулярные характеристики 1,2-СПБ, модифицированного ароматическими аминами.

3.3. Физико-химические свойства арил- и ариламинопроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Методом светорассеяния у 1,2-СПБ, подвергнутого химической модификации ароматическими аминами – анилином, ацетанилидом, N,N-диметил-анилином, были определены среднемассовая молекулярная масса M_w , среднеквадратичный размер $(\overline{R^2})^{1/2}$ макроklubков. Установлено, что независимо от химической природы вводимой в состав макромолекул 1,2-СПБ ариламиногруппы с увеличением концентрации ароматического амина в реакционной массе молекулярная масса M_w и среднеквадратичный размер $(\overline{R^2})^{1/2}$ макромолекулярных клубков 1,2-полидиена заметно возрастают (табл. 2).

Таблица 2.

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

№	Концентрация реагента в реакционной смеси, моль/л	$M_w \cdot 10^{-3}$	$(\overline{R^2})^{1/2}$, Å	$A_2 \cdot 10^8$, см ³ /г ² ·мо ль	$\frac{\overline{h^2}}{M_w} \cdot 10^{15}$, см ²
1	1,2-СПБ	90,0	1010	11,4	7,0
<i>1,2-полибутадиен, модифицированный N,N-диметиланилином</i>					
2	0,04	390	1450	1,0	3,0
3	0,07	670	1480	1,5	2,0
4	0,11	710	1530	1,0	2,0
5	0,22	1300	1600	0,5	1,0
<i>1,2-полибутадиен, модифицированный ацетанилидом</i>					
6	0,04	310	1020	0,1	2,0
7	0,07	780	1090	0,1	1,0
8	0,13	1350	1120	-0,7	1,0
9	0,15	1560	1230	-0,7	1,0
<i>1,2-полибутадиен, модифицированный анилином</i>					
10	0,06	130	1040	5,0	2,0
11	0,07	230	1590	3,6	1,0
12	0,11	560	1820	2,7	1,0
13	0,19	720	2080	2,5	1,0

Экспериментальные результаты свидетельствуют о протекании межмолекулярных реакций взаимодействия функционализированных ароматическими аминами звеньев макромолекул 1,2-СПБ с винильными группами макроцепей. Важно, что взаимодействие функционализированных ароматическими аминами звеньев с винильными группами макроцепей может происходить как с образованием разветвленных, так и линейных макромолекул.

С целью установления структуры функционализированных макромолекул 1,2-СПБ выполнено фракционирование полимера, модифицированного ацетанилидом. Результаты фракционирования и молекулярные характеристики выделенных фракций приведены в табл.3. Выход фракций составлял ~92%; изменения микроструктуры фракций зафиксировано не было. Среднемассовая молекулярная масса M_w и среднеквадратичный размер макромолекулярных клубков $(\overline{R^2})^{1/2}$ были определены методом светорассеяния.

Таблица 3.

Фракционирование синдиотактического 1,2-полибутадиена, модифицированного ацетанилидом
(полимер соответствует образцу № 8, табл.2)

№ фракции	Мольная доля фракции	$[\eta]^*$, дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$	$(\overline{R^2})^{1/2}$, Å
Исходный образец		1,2	1350	1120
1	0,397	1,3	3850	3050
2	0,194	0,9	2760	2740
3	0,021	0,7	-	-
4	0,065	0,6	2070	2640
5	0,117	0,6	1650	2330
6	0,066	0,4	950	1460
7	0,020	0,3	-	-
8	0,032	0,3	190	730
9	0,087	0,2	-	-

*) растворитель - хлороформ; температура – 25 °С

На рис. 4 приведена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от M_w , полученная на основании экспериментальных результатов, представленных в табл.3. Линейный вид указанной зависимости свидетельствует об отсутствии в макромолекулах модифицированного 1,2-СПБ длинноцепных разветвлений, поскольку в противном случае наблюдалось бы отклонение от прямолинейной зависимости.

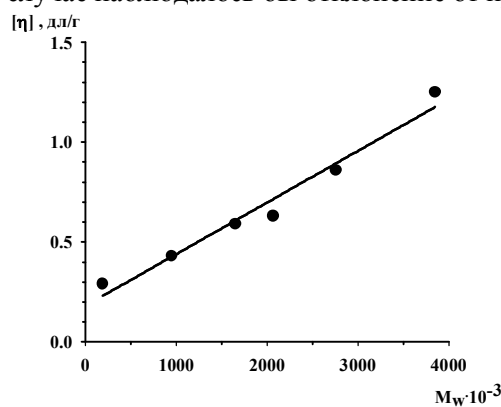


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ фракций модифицированного ацетанилидом 1,2-СПБ от среднемассовой молекулярной массы M_w фракции (растворитель – хлороформ, температура – 25°С).

Из зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ для выделенных фракций 1,2-СПБ, модифицированного ацетанилидом, были рассчитаны значения констант уравнения Марка-Куна-Хаувинка в хлороформе: $K = 11,1 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,46$.

Одним из важных параметров, характеризующих взаимодействие полимера с растворителем, является второй вириальный коэффициент A_2 . Методом светорассеяния определены значения указанного параметра для 1,2-СПБ, модифицированного ароматическими аминами (табл.2). Введение в состав макромолекул 1,2-полидиена ариламиногрупп приводит к значительному уменьшению второго вириального коэффициента относительно величины A_2 для исходного полимера. Это свидетельствует об ухудшении термодинамического сродства 1,2-СПБ к растворителям на основе хлорированных углеводов при функционализации полимера ариламиногруппировками.

Введение в макромолекулы полимера полярных заместителей способно оказывать влияние на форму и размеры макромолекул. В этой связи было рассмотрено влияние модификации 1,2-СПБ ароматическими аминами на гибкость макромолекул полидиена, в значительной мере определяющей указанные свойства. Важной характеристикой гибкости макромолекул является приведенный квадрат размера макромолекулы, представляющий отношение среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы ($\overline{h^2}$) к

среднемассовой молекулярной массе (M_w) $\frac{\overline{h^2}}{M_w}$. Это отношение позволяет сопоставлять гибкость цепей с разной молекулярной массой. Можно ожидать, что введение объемных заместителей в макромолекулу полимера будет приводить к увеличению статистической жесткости макроцепи. Однако из экспериментальных результатов (табл. 2) видно, что значения $\frac{\overline{h^2}}{M_w}$ для 1,2-СПБ, модифицированного N,N-диметиланилином, ацетанилидом и анилином, уменьшаются, что свидетельствует об увеличении термодинамической гибкости макромолекулы с введением в ее состав ариламиногрупп. Уменьшение параметра $\frac{\overline{h^2}}{M_w}$ при модификации 1,2-СПБ следует связывать с ухудшением термодинамического сродства полимера к растворителю

(уменьшение второго вириального коэффициента A_2), поскольку величина $\overline{h^2}$ зависит от природы растворителя и определяется взаимодействием полимер – растворитель.

Таким образом, показана возможность модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена ароматическими аминами по реакции Фриделя-Крафтса в присутствии комплексного катализатора Na[AlCl₄]. Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ ариламиногрупп приводит к увеличению термодинамической гибкости макроцепи и ухудшению термодинамического сродства полимера к хлорсодержащим растворителям. Одновременно имеет место увеличение среднеквадратичного размера макромолекулярных клубков, что обусловлено в первую очередь возрастанием средней молекулярной массы при модификации 1,2-полидиена.

ВЫВОДЫ

1. Изучена химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена путем введения в состав макромолекул гидрокси-, формил-, арил- и ариламиногрупп. Функционализация 1,2-СПБ гидрокси- и формильными группами осуществлена путем восстановительного озонирования полимера; введение арильных групп в макромолекулы - взаимодействием гидрокси- и формилпроизводных 1,2-полибутадиена с дихлорангидридами терефталевой кислоты и бензиламином. Модификация 1,2-полибутадиена ароматическими аминами проводилась по реакции Фриделя-Крафтса.
2. При функционализации синдиотактического 1,2-полибутадиена формильными группами через восстановительное озонирование полимера протекают реакции деградации макромолекул за счет разрыва присутствующих в основной цепи двойных углерод-углеродных связей, что приводит к снижению молекулярной массы и характеристической вязкости полимера. Снижение характеристической вязкости модифицированного 1,2-полидиена сопровождается уменьшением вискозиметрической константы Хаггинса.
3. Введение альдегидных групп в состав макромолекул синдиотактического 1,2-полибутадиена вызывает уменьшение температуры текучести и повышение температуры стеклования полимера, что приводит к сужению области высокоэластической деформации полимерного продукта. Модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена альдегидными группами снижает термическую стабильность полимерных продуктов по сравнению с исходным полимером.
4. С использованием гидроксипроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена синтезированы новые полимерные продукты, содержащие в составе макромолекул фрагменты 2,5-ди(4-хлорбензоил)- или 2,5-ди(2,4-дихлорбензоил)терефталевой кислоты, а на основе формилпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена - производные полидиена, содержащие в макромолекулах бензилиминогруппы.
5. Синтезированы производные синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие в составе макромолекул фрагменты ароматических аминов. Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена ароматическими аминами сопровождается межмолекулярными реакциями взаимодействия функционализированных звеньев модифицированного 1,2-полибутадиена с винильными группами макроцепей, что приводит к увеличению молекулярной массы полимера и среднеквадратичного размера макромолекулярных клубков без образования длинноцепных разветвлений.
6. Рассчитаны значения констант уравнения Марка-Куна-Хаувинка в хлороформе для синдиотактического 1,2-полибутадиена, модифицированного ацетанилидом: $[\eta] = 11,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,46}$.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н., Ионова И.А., Муслухов Р.Р., Забористов В.Н. *Формилпроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена* // Высокомолек. соед. – 2004. – Б. Т.46, № 10. – С. 1774-1778.

2. Gainullina T.V., Каюмова М.А., Kukovinets O.S., Sigaeva N.N., Muslukhov R.R., Zaboristov V.N., Abdullin M.I. *Modification of Syndiotactic 1,2-Polubutadiene by Epoxy Groups* // Polymer Science. – 2005. – В. – V.47. – №9-10. – P. 248-252.
3. Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р. *Бензиминопроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена* // Башкирский химический журнал. - 2006. – Т.13, № 1. – С.29-30.
4. Abdullin M.I., Gaynullina T.V., Каюмова М.А., Kukovinets O.S., Sigaeva N.N. *Influence oxygen-containing functional groups in a molecule modified syndiotactic 1,2-polybutadiene on its properties* // European Polymer Congress. Abstract. – Moscow. – 2005 June 27 – July 1. – P.33.
5. Starikova L.I., Каюмова М.А., Kukovinets O.S., Abdullin M.I. *Synthesis of p-poly-butadienylaniline and its extraction properties* // European Polymer Congress. – Abstract. – Moscow. – 2005 June 27 – July 1. –P.101.
6. Абдуллин М.И., Каюмова М.А., Куковинец О.С., Монаков Ю.Б. *Арилсодержащие олигомеры на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена* // Девятая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2005». Тезисы докладов. – Одесса. – 2005 г. 13-16 сентября. – С.24.
7. Янаева Г.Р., Каюмова М.А., Куковинец О.С., Сигаева Н.Н., Ионова И.А., Муслухов Р.Р., Абдуллин М.И., Монаков Ю.Б. *Формилпроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена и их физико-химические характеристики* // Международная конференция по каучуку и резине. Тезисы докладов. – Москва. – 2002 г. 26-28 февраля. – С.142-143.
8. Каюмова М.А., Гайнуллина Т.В., Куковинец О.С., Абдуллин М.И. *Восстановительный озонлиз синдиотактического 1,2-полибутадиена* // Первая Всероссийская конференция «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». Тезисы докладов. – Москва - 2005 г. 7-9 июня. – С.56.
9. Куковинец О.С., Абдуллин М.И., Каюмова М.А., Гайнуллина Т.В., Алексеева О.В. *Арилсодержащие производные синдиотактического 1,2-полибутадиена* // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Казань. – 2003 г. 23-26 сентября. – С.233.
10. Абдуллин М.И., Каюмова М.А., Куковинец О.С., Гайнуллина Т.В., Латыпов Р.З., Забористов В.Н. *Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена введением ароматического заместителя* // 3-я Всероссийская Кургинская конференция «Полимеры-2004». Тезисы докладов. – Москва. – 2004 г. 27 января-1 февраля. – С.80.
11. Куковинец О.С., Янаева Г.Р., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н. *Изучение физико-химических свойств формилпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена* // Конференция «Молодые ученые Волгоуральского региона на рубеже веков». Тезисы докладов. – Уфа. – 2001 г. – С.190.

Соискатель

М.А. Каюмова