

На правах рукописи

АСФАНДИЯРОВ РАДИК НУРФАЕЗОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ
1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Абдуллин Марат Ибрагимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Колесов Сергей Викторович

доктор технических наук
Гладких Ирина Фаатовна

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

Защита состоится 18 января 2008 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу 450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: chemorg@anrb.ru, факс: (347) 245-60-66.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 18 декабря 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из путей создания полимеров с новыми или улучшенными свойствами является модификация известных полимеров. Наиболее подходящими для химической модификации являются полимеры, макроцепи которых содержат ненасыщенные связи, например углерод-углеродные. Удобным для модификации является 1,2-полибутадиен, благодаря наличию в боковых фрагментах макромолекул реакционноспособных двойных углерод-углеродных связей. Между тем химическая модификация 1,2-полибутадиенов остается практически неизученной. Это, по-видимому, обусловлено и тем, что 1,2-полибутадиен является относительно новым для химической индустрии полимером и промышленность лишь приступает к освоению его производства.

В связи с этим изучение модификации 1,2-полибутадиена путем химических превращений макромолекул, изучение физико-химических свойств модифицированных полимерных продуктов и поиск областей их применения является актуальной и важной задачей.

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. Изучение химической модификации 1,2-полибутадиена за счет введения в состав макромолекул атомов галогенов путем галогенирования и гидрогалогенирования полимера и изучение свойств полученных полимерных продуктов.

При этом решались следующие задачи:

- 1) синтез хлор- и бромсодержащих полимеров на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и олигомерного 1,2-полибутадиена;
- 2) изучение физико-химических свойств синтезированных полимерных продуктов;
- 3) выявление путей практического применения полученных полимеров.

Научная новизна. Синтезированы новые полимерные галоидсодержащие продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и олигомерного 1,2-полибутадиена путем прямого галоидирования или каталитического гидрогалогенирования. Изучено влияние степени функционализации 1,2-полибутадиенов на характеристическую вязкость растворов, текучесть полимерных расплавов, термическую стабильность, термомеханические, вязкоупругие и адгезионные свойства модифицированных полимерных продуктов.

Практическая значимость. Хлорпроизводные низкомолекулярного 1,2-полибутадиена предложены в качестве компонента ПВХ-композиций улучшающего условия переработки полимерного материала. На основе галоидсодержащих 1,2-полибутадиенов разработаны невысыхающие клеевые композиции, предназначенные для использования при производстве липких поливинилхлоридных пленок для изоляции трубопроводов. Разработанные клеевые композиции представлены к патентованию.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Третьей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004), Второй Всероссийской конференции по каучуку и резине (Москва, 2004), Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности» (Уфа, 2004), научно-практической конференции, посвященной 95-летию основания Башгосуниверситета: «Университетская наука в республике Башкортостан» (Уфа, 2004), XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006), Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров» (Уфа, 2006), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 7 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 135 страницах, содержит 39 схем, 25 рисунков, 12 таблиц и приложение. Состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы, насчитывающего 147 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез галогенпроизводных 1,2-полибутадиенов

В качестве объектов модификации были использованы следующие полидиены:

- высокомолекулярный синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ) со среднечисловой молекулярной массой $M_n=52,6 \cdot 10^3$, степенью полидисперсности $M_w/M_n=2,01$, степенью синдиотактичности 50 %, температурой плавления $T_{пл.}=105^\circ\text{C}$, степенью кристалличности – 18 %;

- низкомолекулярный атактический 1,2-полибутадиен (1,2-НПБ) со среднечисловой молекулярной массой $M_n=8,35 \cdot 10^3$, степенью полидисперсности $M_w/M_n=1,98$, температурой каплепадения $T_k=54^\circ\text{C}$. Содержание 1,2-звеньев в макромолекулах 1,2-НПБ составляло более 70 %, остальное - звенья 1,4-полимеризации мономера.

Функционализацию 1,2-полибутадиена осуществляли путём присоединения галогена (хлора или брома) или галогеноводорода по двойным углерод-углеродным связям макромолекул полидиена. В результате функционализации 1,2-полидиенов синтезированы полимерные продукты с различным содержанием галогена:

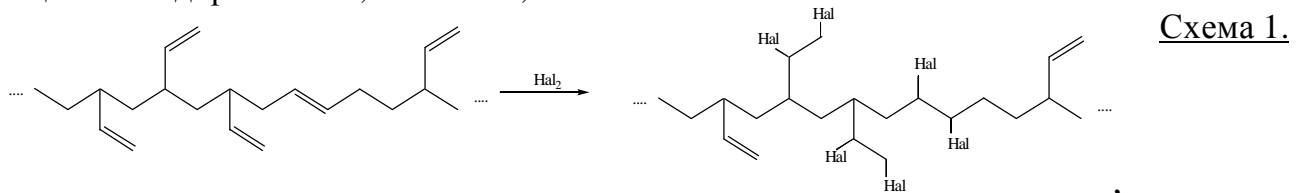
- хлорпроизводные, полученные хлорированием 1,2-СПБ и 1,2-НПБ с содержанием хлора до 56 мас.%, т.е. со степенью функционализации α до 99 %, и гидрохлорированием 1,2-НПБ с содержанием хлора до 22 мас.%, что соответствует степени функционализации 56 % ;

- бромпроизводные 1,2-СПБ, содержащие до 70 мас.% брома (α до 94 %).

Данные ИК- и ЯМР-спектров хлорированных и бромированных образцов 1,2-СПБ и хлорированных образцов 1,2-НПБ однозначно подтверждают присутст-

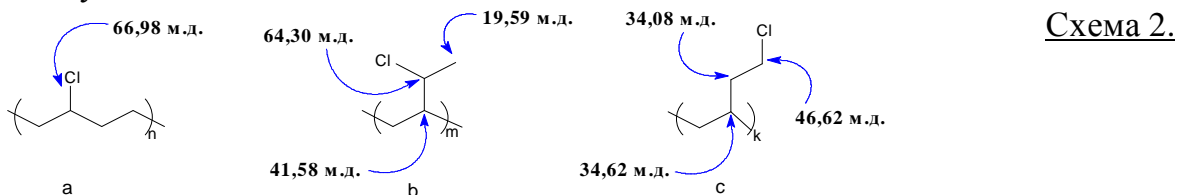
вие атомов галогена в макромолекулах. В ИК-спектрах появляются сигналы, характерные для связей $C-Cl$ (в области $710-770\text{ см}^{-1}$) или $C-Br$ ($600-620\text{ см}^{-1}$). В спектрах ПМР в виде мультиплетов проявляются сигналы групп $-CH_2Cl$ ($3,6\text{ м.д.}$), $>CHCl$ ($4,0\text{ м.д.}$), $-CH_2Br$ ($3,7\text{ м.д.}$), $>CHBr$ ($4,0\text{ м.д.}$). В спектрах ЯМР¹³C модифицированных полимерных продуктов появляются сигналы, соответствующие группам $-CH_2Cl$ ($45,3\text{ м.д.}$), $>CHCl$ ($62,6\text{ м.д.}$), $-CH_2Br$ ($41,0\text{ м.д.}$), $>CHBr$ ($58,7\text{ м.д.}$). Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности сигналов олефиновых атомов углерода в области $115-143\text{ м.д.}$

Результаты экспериментов свидетельствуют, что электрофильное присоединение хлора и брома по двойным $>C=C<$ связям как в боковых фрагментах макромолекул, так и в основной цепи 1,2-СПБ и 1,2-НПБ происходит достаточно легко. С учетом установленной для модифицированного 1,2-полидиена микроструктуры реакция галогенирования 1,2-СПБ и 1,2-НПБ может быть описана схемой:



где: Hal - Cl или Br.

Что касается продуктов гидрохлорирования 1,2-НПБ в ИК-спектрах гидрохлорированных продуктов наблюдаются сигналы в области $710-770\text{ см}^{-1}$, характерные для связей $C-Cl$. В спектрах ЯМР¹³C наблюдаются сигналы, соответствующие группе $>CHCl$ ($64,3\text{ м.д.}$). В структуре гидрохлорированного 1,2-НПБ установлено наличие следующих типов звеньев:



Содержание звеньев для гидрохлорированных образцов со степенью функционализации 56 % приблизительно составляет (мас. %): а - 45%; б - 40%; с - 15% из 100% гидрохлорированных звеньев.

В отличие от процесса хлорирования при гидрохлорировании 1,2-полибутадиена не удастся получить модифицированные полимерные продукты с высокой степенью функционализации. Гидрохлорированные продукты на основе 1,2-полибутадиена со степенью функционализации 51-56% были получены при осуществлении реакции в присутствии катализатора трихлорида алюминия $AlCl_3$.

Необходимо отметить, что физическое состояние модифицированного продукта определяется количеством вводимого в полимер галогена, мас. %:

10-12 - хлорированный 1,2-СПБ представляет собой эластичный волокнистый продукт;

15-30 - мягкая каучукоподобная масса;

35-56 - жесткий твердый пластик.

Для бромпроизводных 1,2-СПБ наблюдалась аналогичная зависимость физического состояния от содержания хлора в продукте, мас. %:

8-10 - эластичный волокнистый полимер;

12–25 - каучукоподобная масса;

30–74 - твердый пластик.

В отличие от 1,2-СПБ, являющегося при нормальных условиях твердым продуктом, 1,2-НПБ при комнатной температуре находится в вязкотекучем состоянии и представляет собой высоковязкую смолоподобную жидкость. Как следствие продукты его хлорирования и гидрохлорирования, содержащие соответственно менее 25 и 15 мас.% хлора, по внешнему виду мало отличаются от исходного полимера, а при более высоком содержании хлора модифицированные полимеры представляют собой мягкие пластичные продукты.

Таким образом, хлорированием и бромированием 1,2-СПБ, а также хлорированием и гидрохлорированием 1,2-НПБ синтезированы новые полимерные продукты, содержащие в своем составе атомы хлора или брома. Введение различного количества галогена в состав макромолекул 1,2-полидиенов позволяет получать различные по внешнему виду и физическому состоянию полимерные продукты.

2. Некоторые физико-химические свойства галогенпроизводных 1,2-полибутадиенов

Химическая модификация макромолекул полимера, как правило, вызывает изменение свойств полимерного продукта, поэтому было рассмотрено влияние функционализации 1,2-полибутадиена на некоторые физико-химические характеристики полимера.

2.1. Вязкость растворов галогенпроизводных 1,2-полибутадиенов

Галоидированные полимерные продукты на основе 1,2-СПБ характеризуются существенно меньшей характеристической вязкостью по сравнению с исходным полидиеном. Увеличение степени функционализации 1,2-СПБ приводит к закономерному снижению характеристической вязкости $[\eta]$ модифицированных полимеров (рис.1). Обращает внимание, что характеристическая вязкость растворов хлорпроизводных 1,2-СПБ заметно выше, чем бромсодержащих полимеров с той же степенью функционализации (рис.1).

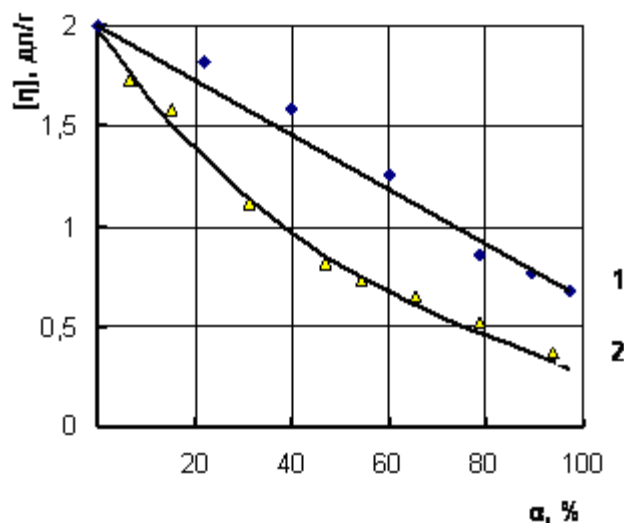


Рис.1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов хлор- (1) и бромпроизводных (2) 1,2-СПБ в хлороформе (25°C) от степени функционализации полимера (α).

Снижение вязкости растворов 1,2-полидиена при увеличении степени функционализации полимера, может быть обусловлено как изменением термодинамического сродства модифицированного полидиена к растворителю (хлороформу), так и уменьшением молекулярной массы 1,2-полибутадиена в процессе его химической модификации. В этой связи было изучено с использованием метода светорассеяния влияние хлорирования 1,2-СПБ на среднемассовую молекулярную массу полимера M_w .

Согласно результатам, полученным при изучении методом светорассеяния 1,2-СПБ с различной степенью хлорирования, присоединительное хлорирование 1,2-СПБ сопровождается деградацией макроцепей, о чем свидетельствует уменьшение величины M_w полимера при его модификации (табл.1). Обращает внимание, что одновременно наблюдается падение значения второго вириального коэффициента A_2 , что свидетельствует об уменьшении термодинамического сродства полимера к растворителю.

Для линейных полимеров размер молекулярных клубков в растворе, как правило, пропорционален молекулярной массе полимера. В данном случае уменьшение, примерно в 8 раз, молекулярной массы 1,2-полидиена в процессе его хлорирования сопровождается уменьшением значения среднеквадратичного радиуса инерции $(\overline{R^2})^{1/2}$ лишь в ~ 3 раза. Наблюдаемая картина, очевидно, связана с тем, что на размер макромолекулярных клубков в данном случае оказывает влияние одновременно несколько факторов. С одной стороны, в процессе хлорирования уменьшается средняя молекулярная масса 1,2-СПБ, одновременно ухудшается и термодинамическое сродство полимера к растворителю, о чем свидетельствует уменьшение величины второго вириального коэффициента A_2 (табл.1). Эти два фактора вызывают уменьшение среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул $(\overline{R^2})^{1/2}$ (табл.1).

Таблица 1.

Влияние хлорирования 1,2-СПБ на молекулярные характеристики полимера (метод светорассеяния, растворитель $CHCl_3$, температура 25°C)

Полимер	Содержание хлора в полимере $w(Cl)$, мас. %	Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$	Среднеквадратичный радиус инерции $(\overline{R^2})^{1/2}$, Å	Второй вириальный коэффициент $A_2 \cdot 10^7$
1,2-СПБ	0	90	1007	1,140
Хлорированный 1,2-СПБ	10,2	50	980	0,986
Хлорированный 1,2-СПБ	28,3	34	917	0,935
Хлорированный 1,2-СПБ	56,0	12	371	0,850

С другой стороны, введение объемных заместителей (атомов хлора) в макромолекулы полидиена, по-видимому, приводит к определенному разрыхлению макромолекулярных клубков, ведущему к их разбуханию. В целом же суммарный

эффект этих факторов вызывает уменьшение среднеквадратичного радиуса инерции с увеличением содержания хлора в макромолекулах 1,2-СПБ (табл.1).

Что касается низкомолекулярного 1,2-полидиена, то изучение свойств растворов хлорированного и гидрохлорированного 1,2-НПБ показало, что растворы в хлороформе, как и в случае с галогенированными полимерами на основе 1,2-СПБ, обладают заметно меньшей вязкостью по сравнению с исходным полимером, причем растворы гидрохлорированных и хлорированных полимеров с примерно одинаковым содержанием хлора обладают близкими значениями характеристической вязкости (табл.2).

Таблица 2.

Влияние степени функционализации 1,2-НПБ (α) на характеристическую вязкость $[\eta]$ и температуру каплепадения T_k хлорированных и гидрохлорированных полимерных продуктов

Содержание хлора в полимере, мас. %	Степень функционализации α , %	Характеристическая вязкость* $[\eta]$, дл/г	Температура каплепадения, T_k , °С
0	0	0,34	54
Хлорированный 1,2-НПБ			
5,4	8,8	0,27	64
15,8	28,0	0,24	83
24,3	42,0	0,21	88
34,9	61,3	0,19	93
42,4	74,6	0,15	105
50,2	87,6	0,11	--
56,1	98,1	0,09	--
Гидрохлорированный 1,2-НПБ			
2,3	5,9	0,30	57
3,8	9,7	0,29	59
5,2	13,3	0,28	62
6,8	17,3	0,27	64
7,6	19,9	0,27	66
11,4	29,1	0,26	75
14,0	35,7	0,25	78
21,9	55,8	0,23	80

* растворитель хлороформ; температура - 25°С.

Таким образом, галоидирование высокомолекулярного и низкомолекулярного 1,2-полидиенов сопровождается уменьшением характеристической вязкости растворов полимера, причем бромирование 1,2-полидиена вызывает более значительное падение вязкости, чем хлорирование полимера. Падение характеристической вязкости обусловлено как снижением средней молекулярной массы полимера, так и уменьшением термодинамического сродства макромолекул галоидированного полимера к растворителю, причем указанная закономерность имеет место, как при га-

лоидировании, так и гидрогалогидировании 1,2-полидиена. Хотя введение в состав макромолекул атомов галогена вызывает определенное разрыхление макромолекулярных клубков, однако в целом радиус молекулярных клубков уменьшается за счет уменьшения размеров макроцепей и изменения взаимодействия полимер-растворитель.

2.2. Реологические свойства расплавов галогенпроизводных 1,2-полибутадиенов

Реологические свойства расплавов хлор- и бромпроизводных 1,2-СПБ, в значительной мере определяющие технологические свойства полимерных продуктов, были изучены в интервале температур 140-170°C (нагрузка 49 Н). Экспериментальные результаты свидетельствуют, что текучесть расплавов хлор- и бромпроизводных 1,2-СПБ заметно ниже, чем исходного полимерного продукта, причем увеличение степени функционализации полидиена сопровождается снижением показателя текучести расплава (ПТР) галоидированных полимеров (рис.2). По-видимому, суммарный эффект факторов, приводящих к уменьшению текучести расплавов (сшивание макромолекул, усиление энергии межмолекулярного взаимодействия), оказывает большее влияние, чем процессы деградации макромолекул, которые должны вызывать увеличение ПТР.

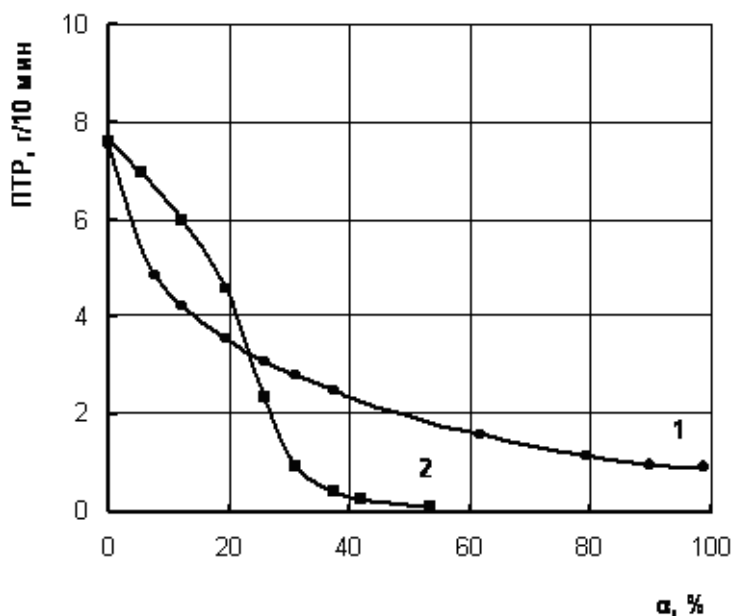


Рис.2. Зависимость показателя текучести расплава хлор- (1) и бромпроизводных (2) 1,2-СПБ от степени функционализации полимера (140°C; нагрузка 49 Н).

Обращает внимание, что расплавы бромпроизводных 1,2-СПБ со степенью функционализации более ~ 25 % характеризуются заметно меньшей текучестью по сравнению с хлорированными полидиенами, хотя при более низких степенях галоидирования хлорированные 1,2-СПБ обладают меньшей текучестью. Более того, бромсодержащие полимеры со степенью функционализации выше ~ 50 % не проявляют текучести в изученных условиях (рис.2). На уменьшение текучести расплавов хлор- и бромпроизводных 1,2-СПБ, по-видимому, оказывает влияние струк-

турирование полимера (при его экструдировании при измерении ПТР), обусловленное развитием деструктивных процессов в полимере. Модифицированные полимеры, в частности бромированные, не проявляющие текучести в изученных условиях, характеризуются температурами начала разложения существенно ниже температуры измерения (140°C).

Последнее подтверждается и тем, что на текучесть расплава модифицированного 1,2-СПБ оказывает влияние продолжительность его предварительной термической экспозиции (140-170°C, атм. воздуха). Увеличение времени термостатирования полимера приводит к снижению значения ПТР, причем тем в большей степени, чем выше температура экспозиции и содержание галогена в макромолекулах полимера (рис.3). Наблюдаемую картину следует связывать с процессами деструкции галоидпроизводных 1,2-СПБ при повышенных температурах, сопровождающимися сшиванием макромолекул и как следствие снижением текучести расплавов полимерных продуктов.

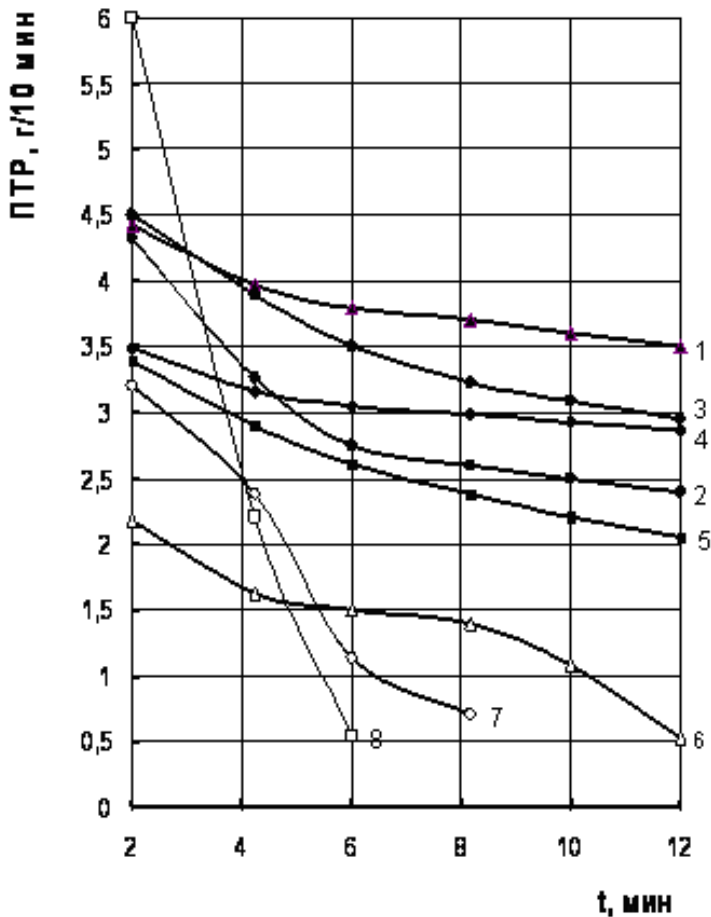


Рис.3. Влияние продолжительности предварительной термической экспозиции модифицированного 1,2-СПБ на показатель текучести расплава полимера при нагрузке 49 Н и температуре, °C: 1-6 - 140; 7 - 150; 8 - 160; 1, 2 - хлорированный 1,2-СПБ [$w(Cl) = 20,9 \text{ мас.}\%$]; 3 - хлорированный 1,2-СПБ [$w(Cl) = 11,1 \text{ мас.}\%$]; 3, 6-8 - хлорированный 1,2-СПБ [$w(Cl) = 35,1 \text{ мас.}\%$]; 4, 5 - бромированный 1,2-СПБ [$w(Br) = 20,3 \text{ мас.}\%$]; 1, 4 - галоидированный полимер, стабилизированный трехосновным сульфатом свинца (1 мас.%).

Для оценки реологических свойств продуктов, полученных при хлорировании (гидрохлорировании) 1,2-НПБ, был использован параметр «Температура каплепадения», применяемый для оценки расплавов полимеров, обладающих относительно невысокими температурами текучести (0-50°C). Экспериментальные результаты свидетельствуют, что температура каплепадения хлорированных и гидрохлорированных полидиенов на основе 1,2-НПБ с увеличением степени функциона-

лизации полимера заметно возрастает (табл.2). Наблюдаемые изменения температуры каплепадения следует связывать с уменьшением текучести модифицированных полимерных продуктов за счёт усиления межмолекулярного взаимодействия, обусловленного введением полярных атомов хлора в макромолекулы полидиена. Обращает внимание, что хлорированные образцы 1,2-НПБ характеризуются более высокими значениями температуры каплепадения по сравнению с гидрохлорированными производными при одинаковых степенях функционализации.

Следует отметить, что хлорированные полимеры на основе 1,2-НПБ с содержанием хлора более 50 мас.% не проявляют текучести при нагревании. Это, очевидно, связано с тем, что температура каплепадения таких полимеров выше температуры начала разложения, которое сопровождается структурированием макромолекул полидиена.

Таким образом, введение атомов галогена (хлора, брома) в состав макромолекул 1,2-полидиенов существенно отражается на реологических свойствах как высокомолекулярного, так и низкомолекулярного полидиена. Введение атомов галогенов в состав макромолекул 1,2-СПБ уменьшает текучесть расплавов модифицированного полимера, что следует связывать с усилением межмолекулярного взаимодействия макромолекул при введении в их состав полярного атома хлора, а также с активацией процессов структурирования макроцепей за счет развития деструктивных процессов при повышенных температурах. Бромпроизводные 1,2-СПБ характеризуются более низкой по сравнению с хлорпроизводными текучестью, что, по-видимому, связано с их более низкой термической устойчивостью. В случае модификации 1,2-НПБ температура каплепадения возрастает как при хлорировании полимера, так и при гидрохлорировании. При высоких степенях хлорирования низкомолекулярного 1,2-полидиена (более 50 мас.%) полимер переходит в неплавкую форму.

2.3. Термостабильность галогенпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Изучение термической стабильности модифицированного 1,2-СПБ методом термогравиметрического анализа показало, что галогенпроизводные 1,2-СПБ обладают существенно меньшей термостабильностью, чем исходный полимер. Так, с увеличением содержания хлора в полидиене с 7 до 56 мас.%, температура начала его разложения ($T_{н.р.}$), снижается с 217°C до 80°C (табл.3). Бромпроизводные 1,2-СПБ характеризуются более низкими температурами начала разложения по сравнению с хлорпроизводными того же полимера.

Термическая деструкция галоидпроизводных 1,2-СПБ обусловлена, прежде всего, развитием процессов дегидрогалогенирования полимерных молекул. Дегидрогалогенирование хлорированного полидиена наиболее интенсивно происходит при температурах 290-330°C, бромированного - 220-290°C, о чём свидетельствует наличие характерных пиков на кривых ДТГ хлор- и бромпроизводных 1,2-СПБ (рис.4). Элиминирование галогеноводорода сопровождается значительным экзотермическим эффектом - на кривых ДТА при 290-330°C хлор- и 220-290°C бромпроизводных наблюдаются четко выраженные пики.

Таблица 3.

Влияние содержания галогена [$w(Hal)$] и степени галоидирования (a) 1,2-СПБ на температуру начала разложения модифицированного полимера ($T_{н.р.}$), изменение массы полимерного продукта (Δm) и содержание коксового остатка (навеска 100 мг, скорость подъема температуры 5 град в минуту, нагрев до 500°C.)

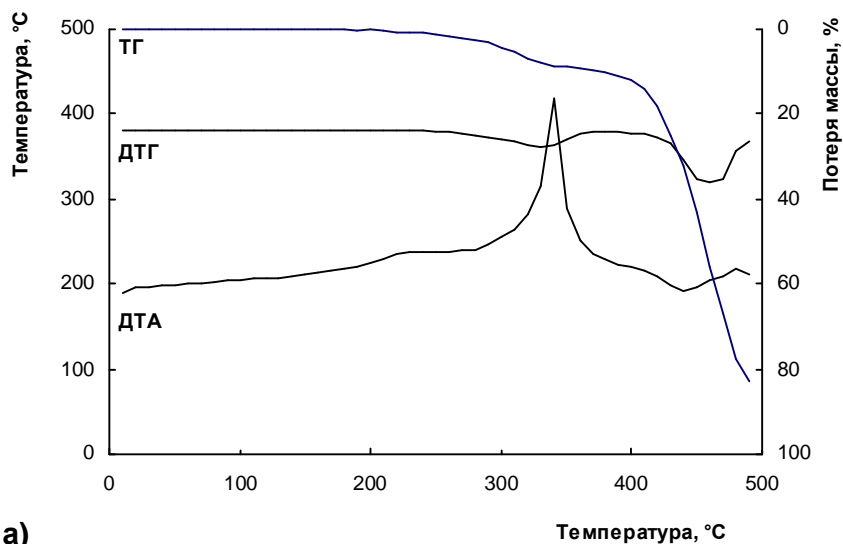
№ п/п	Полимер	$w(Hal)$, мас. %	a , %	$T_{н.р.}$, °C	Δm , %	Коксовый остаток**, %
1.	1,2-СПБ	-	0	290		-
2.	Хлорированный 1,2-СПБ	7,1	12,5	217	9,6	12,4
		15,0	26,4	210	19,3	17,1
		32,1	56,5	168	32,0	23,2
		45,2	79,6	100	39,2	24,6
		51,9	91,4	85	50,4	24,8
		56,3	99,1	80	58,0	33,8
3.	Хлорированный 1,2-СПБ, стабилизированный*	56,3	99,1	156	56,1	-
4.	Бромированный 1,2-СПБ	9,4	12,6	208	8,2	19,2
		19,7	26,3	190	18,4	20,8
		31,3	41,8	165	29,6	22,4
		39,8	53,2	110	37,0	24,0
		48,7	65,1	94	51,1	36,4
		59,1	79,0	77	59,2	39,5
5.	Бромированный 1,2-СПБ, стабилизированный*	19,7	26,3	202	17,8	-
6.	Хлорированный 1,4-полибутадиен	8,1	14,2	215	11,2	28,0
		11,6	20,4	197	12,2	32,2
		24,2	42,6	75	47,2	42,4
		51,1	89,9	60	57,7	48,1
7.	Хлорированный полибутен-1	4,7	-	220	-	4,1
		17,6	-	140	-	16,2
		25,7	-	130	-	20,1
8.	ПВХ	56,8	-	200	61,3	18,2

* стабилизатор – трехосновной сульфат свинца, 2 мас.%;

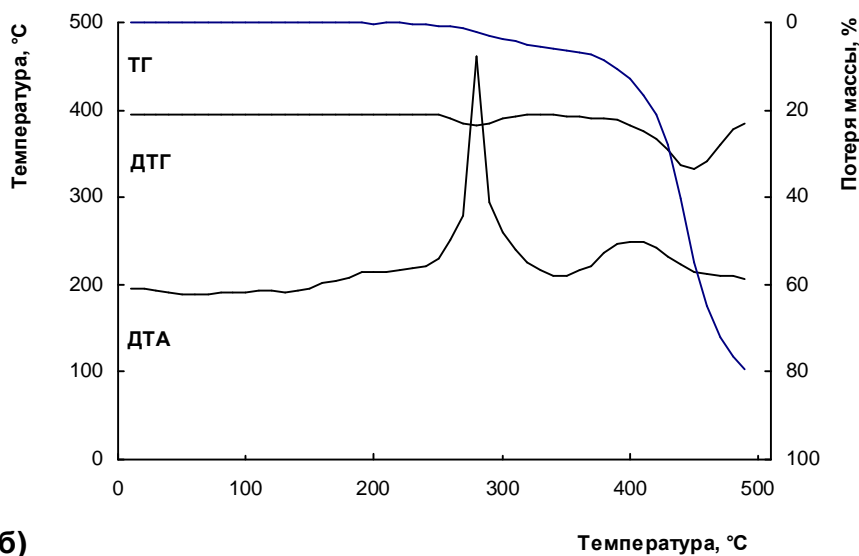
** соответствует массе образца после прогрева до 500 °С.

Обращает внимание, что интенсивные пики на кривых ДТА в области 300-330°C наблюдаются для хлорированных полидиенов с относительно небольшим содержанием хлора (5-15мас.%). При более высоком содержании хлора в полимере на термограммах наблюдается постепенный подъем линии ДТА и четко выраженные экзотермические пики отсутствуют. Наблюдаемый экзотермический эффект, по-видимому, связан со сшиванием макромолекул полимера, сопровождаю-

щим процесс дегидрохлорирования, причем, чем больше содержание в полимере ненасыщенных $>C=C<$ связей, тем более интенсивно протекает этот процесс.



а)



б)

Рис.4. Термограммы галогидированного 1,2-СПБ:

а) хлорированный полидиен
[$w(Cl)$ = 7,1 мас. %];

б) бромированный полимер
[$w(Br)$ = 9,4 мас. %].

Атмосфера – воздух, скорость нагрева 5 градусов в минуту.

Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается и на термограммах хлорированных 1,4-полибутадиенов. Их термическая стабильность близка к хлорированным 1,2-полибутадиенам. Полученные результаты свидетельствует о близости с точки зрения термических эффектов процессов дегидрохлорирования галогидированных 1,2- и 1,4-полибутадиенов.

Обращает внимание, что температура начала разложения $T_{н.р.}$ модифицированного 1,2-полибутадиена, содержащего до 32 мас.% хлора или до 31 мас.% брома, заметно выше, чем хлорированных полибутенов (табл.3). Вместе с тем, галогенпроизводные 1,2-СПБ с более высоким содержанием хлора или брома характеризуются относительно низкой термостабильностью - деструкция таких полимерных продуктов начинается уже при 80-110°C (табл.3).

Известно, что деструкция такого крупнотоннажного хлорсодержащего полимера как ПВХ также сопровождается элиминированием хлористого водорода. Сравнительная оценка термостабильности полимеров показала, что устойчивость суспензионного ПВХ при повышенных температурах выше, чем хлорированных полидиенов с близким содержанием хлора ($W_{Cl}=56,8\%$) (табл.3).

Результаты ТГА позволяют заключить, что относительное уменьшение массы полимерного продукта (Δm) в интервале температур 80-370°C – для хлорированных и 70-330°C – для бромированных 1,2-полибутадиенов близко к содержанию галогена в полимере (табл.3). По-видимому, при указанных температурах деструкция происходит в основном за счет элиминирования атомов галогена (в виде галоидводорода) из макромолекул модифицированного полидиена.

При дальнейшем увеличении температуры, а именно до 500°C, происходит разрушение полимерных цепей модифицированного 1,2-СПБ, причем с увеличением степени функционализации значительно повышается и содержание коксового остатка галогенированного продукта (табл.3). Это указывает на различие в механизмах термодеструкции галогенпроизводных с различной степенью функционализации и косвенно свидетельствует о повышении огнестойкости полимера.

Введение в хлорированный 1,2-СПБ добавки трехосновного сульфата свинца $PbSO_4 \cdot 3PbO$ (ТОСС) приводит к заметному повышению термической устойчивости полимера - $T_{н.р.}$ хлорированного полидиена [$w(Cl)=56,3$ мас. %] увеличивается в ~2 раза (табл.3). Стабилизирующий эффект наблюдается и при введении ТОСС в состав бромированного 1,2-СПБ.

ТОСС заметно повышает и стабильность расплавов модифицированного полимера. Вследствие этого расплавы галогенсодержащих 1,2-полидиенов, содержащих добавки основных свинцовых солей, проявляют более высокую текучесть по сравнению с расплавами нестабилизированного полимера (рис.3).

Таким образом, галогенсодержащие полимеры на основе 1,2-СПБ обладают существенно более низкой по сравнению с исходным полидиеном термостабильностью. Увеличение степени функционализации полидиена сопровождается снижением температуры начала его разложения. Практическое применение галогенсодержащих производных 1,2-полибутадиенов в полимерных композициях, перерабатываемых при повышенных температурах, предопределяет необходимость их использования в сочетании со стабилизаторами – акцепторами галоидводорода.

2.4. Термомеханические свойства хлорпроизводных 1,2-СПБ

Термомеханическим методом изучены свойства 1,2-СПБ и продуктов его модификации. Получены кривые, на которых однозначно фиксировались температура стеклования и температура текучести полимерных продуктов. Установлено, что с увеличением степени хлорирования 1,2-полидиена температура стеклования изменяется в существенных пределах - от -20°C для немодифицированного 1,2-СПБ до +28°C для хлорированного 1,2-СПБ, содержащего 50 мас.% хлора (рис.5).

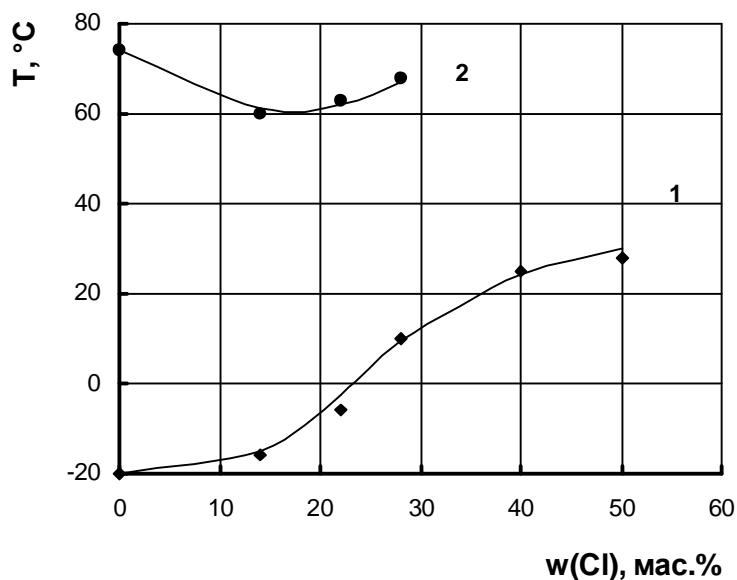


Рис.5. Изменение температуры стеклования (1) и температуры текучести (2) хлорированного 1,2-СПБ в зависимости от содержания хлора в макромолекулах полимера.

Иная картина наблюдается для температуры текучести T_t полимера. Кривая, характеризующая изменение температуры текучести хлорированного 1,2-СПБ в зависимости от содержания хлора, имеет минимум при содержании хлора 15-17 мас.%. По-видимому, это является следствием влияния на показатель T_t двух противоположно действующих факторов. С одной стороны имеет место снижение средней молекулярной массы полимера (табл.1), наблюдаемое при модификации, вызывающее уменьшение температуры текучести полимера. С другой стороны - увеличение жесткости цепи в результате введения полярных атомов хлора в состав макромолекул полидиена приводит к увеличению температуры текучести (рис.5).

Следует отметить, что для образцов хлорированного 1,2-СПБ с содержанием хлора более 30 мас.% не фиксируется переход, соответствующий температуре текучести полимера. Это вероятно связано со сшиванием макромолекул полимера, что обусловлено низкой термической стабильностью хлорпроизводных 1,2-СПБ с высоким содержанием хлора (табл.3).

Таким образом, введение хлора в состав макромолекул 1,2-СПБ сопровождается существенным изменением соотношения параметров температура стеклования и температура текучести, что в итоге вызывает сужение температурного диапазона высокоэластического состояния полидиена.

3. Некоторые практические следствия

3.1. Хлорпроизводные 1,2-полибутадиена как модификаторы пластифицированного ПВХ

Изучены некоторые свойства хлорпроизводных 1,2-НПБ в сочетании с другим хлорсодержащим полимером, в частности с пластифицированным ПВХ.

В пластифицированный ПВХ вводили продукты хлорирования и гидрохлорирования 1,2-НПБ с содержанием хлора от 7 до 50 мас.%. Содержание хлорсодержащего полидиена в композиции составляло 2-10 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ.

Установлено, что введение хлорсодержащего 1,2-полидиена в состав пластифицированного ПВХ приводит к заметному увеличению ПТР (рис.6).

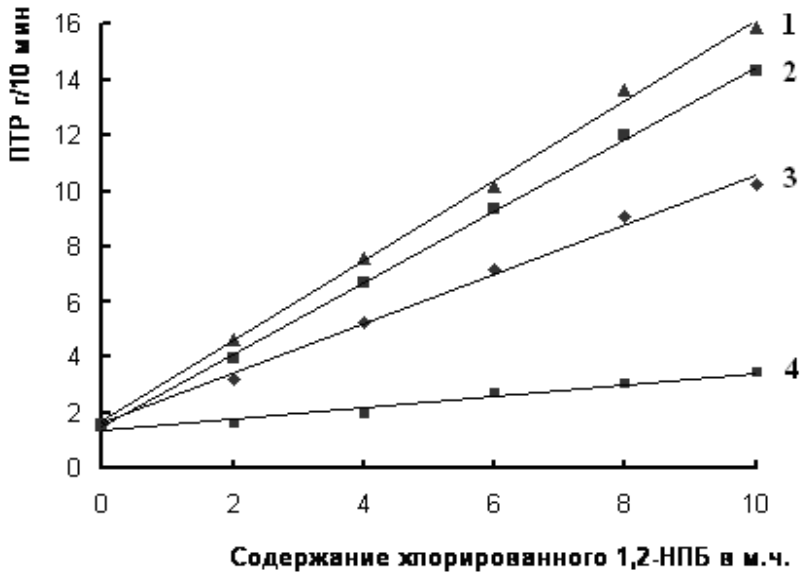


Рис.6. Зависимость ПТР пластифицированного ПВХ от содержания хлорированного 1,2-НПБ (190°C, нагрузка 49 Н).

Содержание хлора в хлорированном 1,2-НПБ, мас. %:
 1 - 16; 2 - 24; 3 - 32;
 4 - 50.

С повышением содержания модификатора в пластифицированном ПВХ индекс расплава полимера увеличивается, причем, чем выше содержание хлора в хлорированном 1,2-НПБ, тем меньше значение ПТР полимерной композиции при данной температуре (рис.6).

Установлена связь между содержанием хлорированного и гидрохлорированного (рис.7) 1,2-НПБ в композиции и температурой переработки полимера (ПТР.). Под температурой переработки имеется ввиду температура, которая соответствует ПТР полимера равному 4 г/10мин при нагрузке 49 Н.

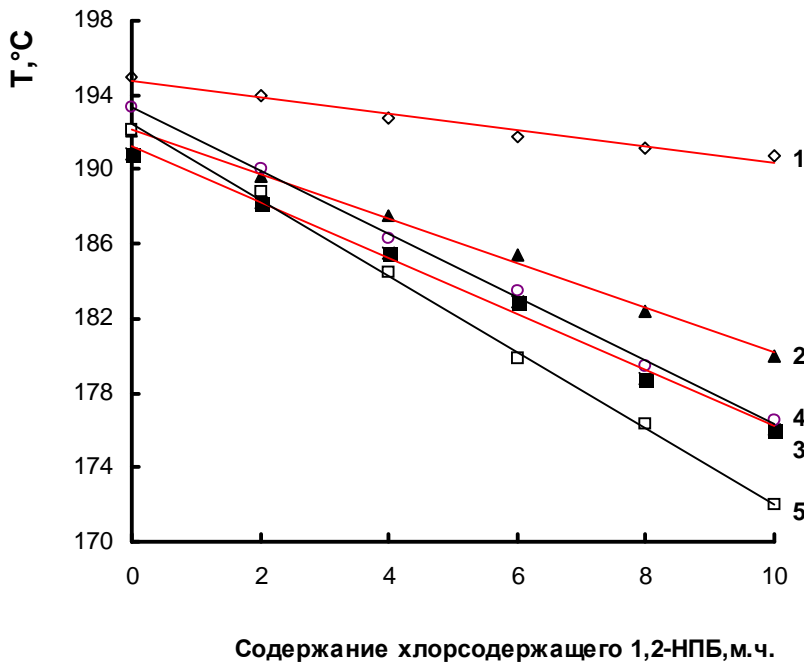


Рис.7. Зависимость температуры течения полимерной смеси от содержания хлорсодержащего 1,2-НПБ. Содержание хлора в хлорсодержащем 1,2-НПБ, мас. %:
 1 - 50; 2 - 32; 3 - 16; 4 - 22; 5 - 7.

1-3 – Хлорированный 1,2-НПБ;
 4, 5 – гидрохлорированный 1,2-НПБ.

Введение хлорсодержащего полидиена в пластифицированный ПВХ вызывает уменьшение температуры течения полимерного расплава, что позволяет снизить температуру переработки полимера при постоянном значении ПТР. Увеличение содержания хлорсодержащего полидиена приводит к снижению температуры течения пластифицированного ПВХ, причем образцы с высоким содержанием хлора (~50 мас.%) обладают существенно меньшим влиянием на температуру течения полимерной композиции по сравнению с хлорпроизводными содержащими 15-30 мас.% хлора.

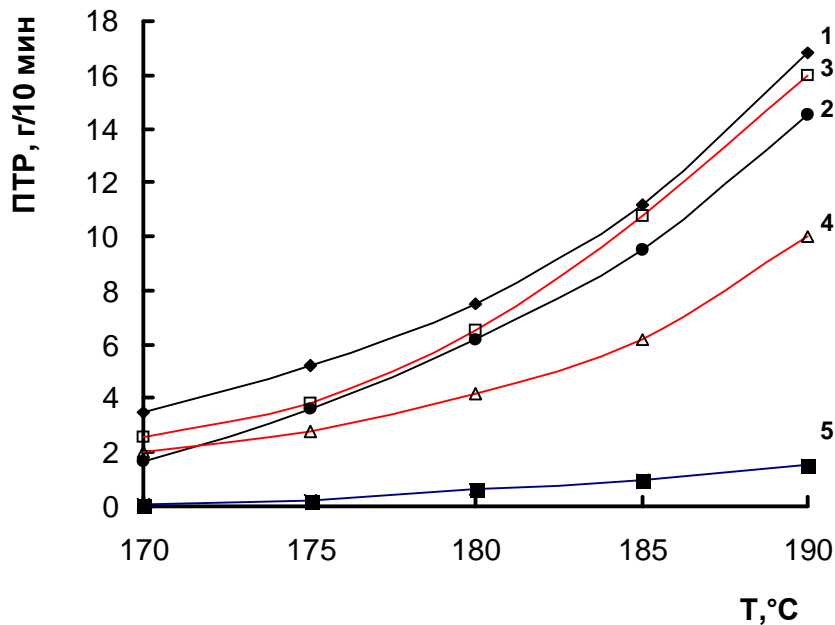


Рис.8. Влияние хлорпроизводных 1,2-НПБ на зависимость ПТР пластифицированного ПВХ от температуры (нагрузка 49 Н). Содержание модифицированного 1,2-НПБ – 10 мас.ч. Содержание хлора в модифицированном 1,2-НПБ, % мас.: 1 - 7; 2 - 22; 3 - 16; 4 - 32; 5 - без хлорсодержащего 1,2-НПБ. 1, 2 - Гидрохлорированный 1,2-НПБ; 3, 4 - хлорированный 1,2-НПБ.

Хлорпроизводные 1,2-НПБ оказывают существенное влияние на изменение ПТР пластифицированного ПВХ с изменением температуры. Так, для пластифицированного ПВХ, содержащего хлорированный или гидрохлорированный 1,2-НПБ, увеличение температуры переработки от 170 до 190°С, приводит к значительному увеличению ПТР композиции, тогда как ПТР пластифицированного ПВХ, не содержащего полимерный модификатор, изменяется в указанном интервале температур незначительно (рис.8).

Эффективность влияния модификаторов на свойства ПВХ удобно характеризовать параметром Θ , который численно равен тангенсу угла наклона прямой, характеризующей зависимость температуры переработки ПВХ от содержания в нем модификатора, к оси абсцисс (рис.7). Этот параметр соответствует изменению температуры течения ПВХ при введении в его состав одной мас.ч. добавки при постоянном ПТР. В табл. 6 приведены значения параметра Θ для хлорпроизводных 1,2-НПБ и некоторых других, используемых в промышленности, модификаторов перерабатываемости для ПВХ.

Значения параметра Θ для различных модификаторов в композициях на основе ПВХ марки С-70 (ПТР=4 г/10мин.)

№ п/п	Модификатор	Содержание хлора в продукте, мас. %	Значение параметра Θ
1	Хлорированный 1,2-НПБ	16	1,80
		24	1,48
		32	1,26
		50	0,375
2	Гидрохлорированный 1,2-НПБ	7,4	2,13
		11,4	1,86
		21,8	1,75
4	Хлорированные парафины марки ХП-470	47	0,57
3	Полиэтиленовый воск ПВ-200	-	4,3

Для хлорпроизводных 1,2-НПБ с содержанием хлора не более 50% параметр Θ имеет более высокое значение, чем для хлорпарафинов ХП-470, широко применяемых в составе различных ПВХ-композиций. Это позволяет рекомендовать хлорпроизводные 1,2-НПБ в качестве модификаторов перерабатываемости, улучшающих реологические свойства ПВХ-компаундов.

Таким образом, введение хлорпроизводных 1,2-НПБ в пластифицированный ПВХ повышает текучесть расплавов полимерной композиции. Увеличение содержания хлора в модифицированном 1,2-НПБ приводит к уменьшению эффективности влияния модификатора на течение полимерной композиции на основе пластифицированного ПВХ (рис.6).

3.2. Влияние галогенпроизводных 1,2-полибутадиена на свойства клеевых композиций

Изучена возможность использования галогенсодержащих полимеров на основе 1,2-СПБ и 1,2-НПБ в составе клеевых композиций для производства липких ПВХ-пленок. Адгезионные свойства галогенсодержащих полимеров на основе 1,2-полибутадиена оценивали по изменению адгезии к металлу (А) клеевой композиции. В качестве модельной была использована клеевая композиция, применяемая при производстве липких ПВХ-пленок для изоляции трубопроводов, следующего состава: перхлорвиниловая смола - 28; смесь пластификаторов ДОФ/ХП-470 - 66; канифоль сосновая - 6.

В составе клеев для липкой ПВХ-пленки были использованы синтезированные галогенсодержащие производные на основе 1,2-СПБ и 1,2-НПБ, с содержанием хлора от 5 до 56 мас % или брома от 5 до 70 мас.%. Галогенированный 1,2-полибутадиен вводили в количестве 2,5-12,5 мас.ч.

Из экспериментальных результатов следует, что введение в клеевую композицию уже относительно небольшого количества (2,5 мас.ч) хлорсодержащего 1,2-НПБ [$w(\text{Cl}) = 48$ мас.%] заметно повышает адгезию липкой ПВХ-пленки к металлу

(рис.9). С увеличением содержания хлорированного 1,2-НПБ в клеевом составе до 12,5 мас.ч адгезия возрастает с 7,2 до 13,1 Н/см (рис.9, кривая 1).

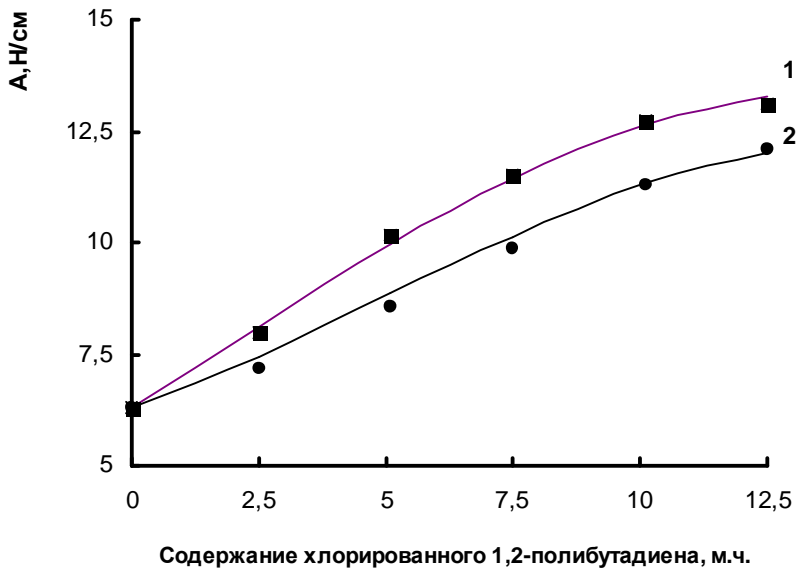


Рис. 9. Зависимость величины адгезии к металлу ПВХ-пленки с липким слоем от содержания в составе клевого слоя галогенированного полимерного продукта:
 1 – хлорированный 1,2-НПБ, $w(\text{Cl})=48$ мас.%;
 2 – хлорированный 1,2-СПБ, $w(\text{Cl})=48$ мас.%.

Аналогичная зависимость получена и при использовании в составе клеевой композиции хлорированного продукта [$w(\text{Cl}) = 48$ мас.%] на основе 1,2-СПБ. Однако в этом случае кривая зависимости адгезии A от содержания хлорированного 1,2-полибутадиена в клеевом слое несколько смещена в область более низких значений адгезии (рис.9, кривая 2).

Обращает внимание, что с повышением содержания хлора в модифицированном полидиене (по крайней мере в пределах до 56 мас.%), адгезия липкой ПВХ-пленки к металлу при постоянном значении содержания галоидированного 1,2-полибутадиена в клеевой композиции (10 мас.ч.) заметно увеличивается (рис.10).

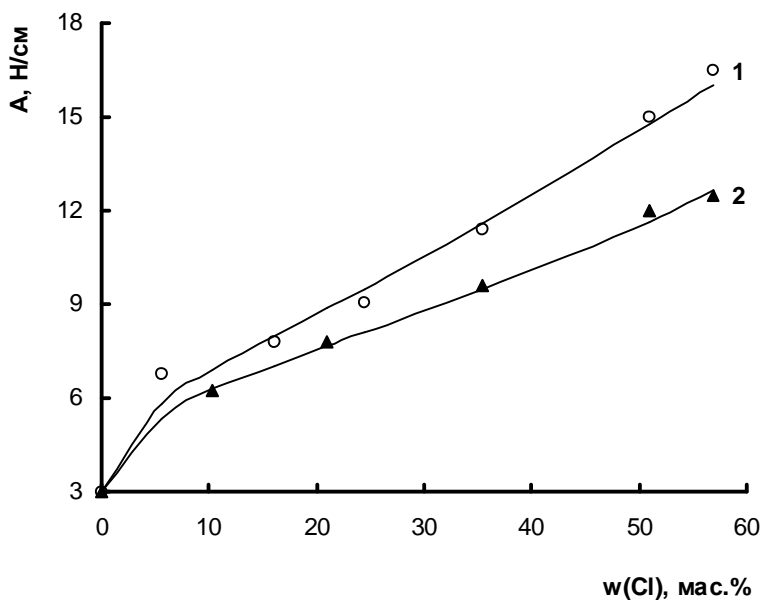


Рис.10. Влияние содержания хлора в хлорированном 1,2-НПБ (1) и хлорированном 1,2-СПБ (2) на степень адгезии к металлу (A) липкой ПВХ-пленки, содержащей в составе клевого слоя модифицированный полидиен (содержание полимера в клеевой композиции 10 мас.ч).

Наиболее высокими адгезионными свойствами ($A=15-16$ Н/см) характеризуются клеевые композиции, содержащие хлорированный 1,2-НПБ с содержанием хлора

50-56 мас.% (рис.10), тогда как введение в клеевой состав немодифицированного 1,2-НПБ наоборот приводит к снижению адгезии (с 6 до 3 Н/см).

Аналогичная зависимость адгезии липкой ПВХ-пленки к стали от количества введенного в клеевую композицию модифицированного полимера наблюдалась для бромированного 1,2-СПБ, а также гидрохлорированного 1,2-НПБ. Установлено, что введение бромпроизводных 1,2-СПБ и гидрохлорированных полимеров на основе 1,2-НПБ в клеевую композицию для липких ПВХ-пленок, также способствует увеличению адгезии ПВХ-пленки к стали, однако эти добавки уступают по эффективности хлорированным полимерам на основе 1,2-СПБ и 1,2-НПБ (рис. 11).

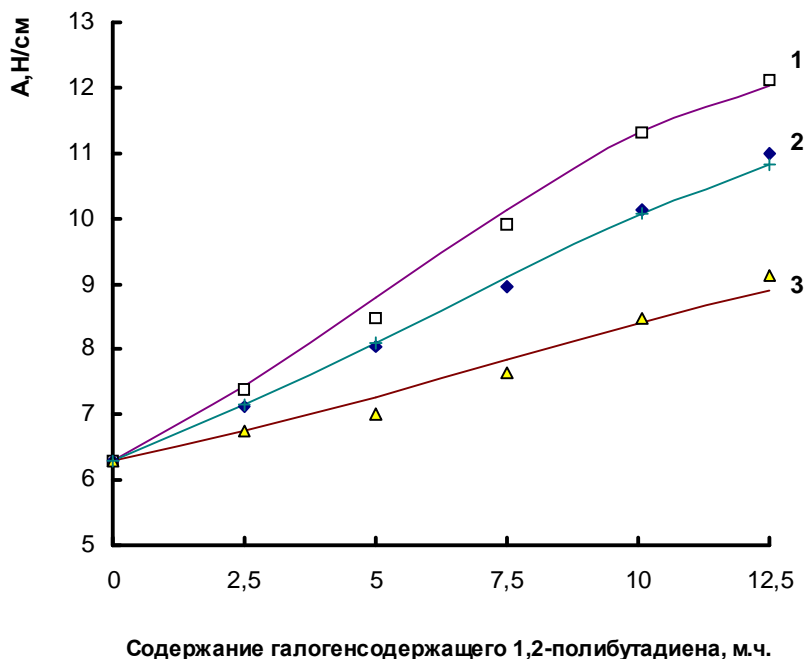


Рис. 11. Зависимость адгезии к металлу ПВХ-пленки с липким слоем от содержания в составе клеевого слоя галогенсодержащих полимерных продуктов на основе 1,2-СПБ.

1 - хлорированный 1,2-СПБ со степенью функционализации $\alpha=87,1\%$;
 2 - бромированный 1,2-СПБ, $\alpha=79,0\%$;
 3 - гидрохлорированный 1,2-СПБ, $\alpha = 56,2\%$.

Таким образом, для улучшения адгезии к металлу клеевой композиции, предназначенной для использования в составе липкого слоя ПВХ-пленки, могут быть рекомендованы добавки хлорированного 1,2-полибутадиена с содержанием хлора 40-56 мас.% .

Образцы хлорированного синдиотактического 1,2-полибутадиена были испытаны на Стерлитамакском ОАО «Каустик» и рекомендованы к практическому использованию в составе клеевых композиций при производстве липких ПВХ-пленок для изоляции трубопроводов.

ВЫВОДЫ

1. Присоединительным хлорированием и бромированием синдиотактического 1,2-полибутадиена, а также хлорированием и гидрохлорированием олигомерного 1,2-полибутадиена синтезированы полимерные продукты, содержащие в составе макромолекул до 56 мас.% хлора или до 72 мас.% брома. Гидрохлорирование 1,2-НПБ позволяет вводить в полимер до 7 мас.% хлора, а в присутствии катализатора - до 22 мас. %.

2. Хлорирование и бромирование синдиотактического 1,2-полибутадиена, а также хлорирование и гидрохлорирование низкомолекулярного 1,2-полибутадиена, сопровождается уменьшением характеристической вязкости полимеров. Падение вязкости растворов обусловлено как изменением термодинамического сродства полимера к растворителю, вызванного введением полярных атомов галогена в макромолекулы полидиена, так и уменьшением средней молекулярной массы полимерного продукта при его модификации.
3. Введение галогена в состав макромолекул синдиотактического 1,2-полибутадиена уменьшает текучесть расплавов модифицированного полимера. Хлорирование и гидрохлорирование олигомерного 1,2-полибутадиена сопровождается увеличением температуры каплепадения.
4. Хлорированные и бромированные полимеры на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена характеризуются более низкой по сравнению с исходным полидиеном термической стабильностью. Увеличение степени функционализации полидиена вызывает снижение температуры начала его разложения. Практическое использование хлорированного и бромированного синдиотактического 1,2-полибутадиена требует применения стабилизаторов-акцепторов галоидводорода.
5. Введение атомов хлора в состав макромолекул синдиотактического 1,2-полибутадиена сопровождается закономерным возрастанием температуры стеклования с увеличением содержания галогена в модифицированном полимере. Температура текучести сложным образом зависит от степени хлорирования полимера – при галоидировании 1,2-полибутадиена до содержания хлора 15-17 мас.% температура текучести снижается относительно данного параметра исходного полимера, что обусловлено деградацией макромолекул при хлорировании. Однако при более глубоком хлорировании полимера, температура текучести, наоборот, возрастает.
6. Продукты хлорирования и гидрохлорирования олигомерного 1,2-полибутадиена улучшают реологические свойства пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). Текучесть расплавов пластифицированных ПВХ-композиций, содержащих добавки галоидированного 1,2-полибутадиена, зависит от содержания хлора в модифицированном полимере.
7. Хлор-, бромпроизводные 1,2-полибутадиена существенно улучшают адгезию липких ПВХ-пленок к стали. Разработаны клеевые композиции на основе галоидированного 1,2-полибутадиена для липкого слоя ПВХ-пленок, предназначенных для изоляции трубопроводов. Клеевые композиции с применением хлорированного 1,2-СПБ успешно опробованы в условиях Стерлитамакского ОАО «Каустик» и рекомендованы к практическому использованию.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТ
ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р., Забористов В.Н. *Хлорпроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Высокомолек. соед. – 2006. – Б.Т.48, №4. – С.723-727.
2. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р. *Синтез и свойства галогенпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Пластические массы. – 2006. - №11. – С.20-22.
3. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. *Хлорсодержащие полимеры на основе низкомолекулярного 1,2-полибутадиена.* // Журнал прикладной химии. – 2007. - №10. – С.1699-1702.
4. Ахметова В.Р., Глазырин А.Б., Гарипов В.Д., Асфандияров Р.Н., Абдуллин М.И. *Синтез хлор-, бром- и фторсодержащих 1,2-полибутадиенов.*// Третья Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004». Тезисы докладов. – Москва - 2004 г. – С.264.
5. Глазырин А.Б., Ахметова В.Р., Асфандияров Р.Н., Забористов В.Н., Абдуллин М.И. *Получение хлорированных полимеров на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Вторая Всероссийская конференция по каучуку и резине. Тезисы докладов. – Москва – 2004 г. – С.36.
6. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. *Хлорсодержащие полимеры на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена.*// XVI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». - Екатеринбург – 2006 г. С.73
7. Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р., Абдуллин М.И. *Получение и свойства хлорпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности». – Уфа – 2004 г. - С.170.
8. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Ахметова В.Р., Асфандияров Р.Н. *Получение и свойства хлорированных полимеров на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Научно-практическая конференции, посвященная 95-летию основания Башгосуниверситета «Университетская наука в республике Башкортостан». – Уфа – 2004 г. – С.99.
9. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. *Галогенпроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена.*// Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров». – Уфа - 2006 г.- С.191.
10. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Асфандияров Р.Н. *Новые полимерные продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена.*// XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Москва – 2007 г. – С.85.

Асфандияров Радик Нурфаезович

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ
1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99*

Подписано в печать 17.12.2007 г. Бумага офсетная №1. Формат 60x84/16
Гарнитура Times. Отпечатано на ризографе.
Усл.печ.л. 1,39. Уч.изд.л. 1,47.
Тираж 100. Заказ 223.

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе,32.*

*Отпечатано в редакционно-издательском центре
Института права
Башкирского государственного университета
450005, г. Уфа, ул. Достоевского, 131*