

На правах рукописи



АТНАБАЕВА ЭЛЕНА РИФОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ГРУППЫ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2021 г.

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет».

Научный руководитель: **Абдуллин Марат Ибрагимович**
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник научно-исследовательского сектора научно-инновационного управления федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Попов Анатолий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, заведующий базовой кафедрой химии инновационных материалов и технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», г. Москва

Мударисова Роза Ханифовна
кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории полимерной химии Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится 27 января 2022 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 99.0.080.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН, по адресу: 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Башкирский государственный университет, физико-математический корпус, ауд. 400, e-mail: d999.238.02-vms@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и на официальном сайте ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» www.bashedu.ru.

Автореферат диссертации разослан « _____ » _____ 2021

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

В.В. Чернова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одним из перспективных способов создания новых полимеров, полимерных композиций и материалов, в частности на основе полидиенов, является химическая модификация полимеров бутадиена-1,3. Подходящими объектами для таких полимераналогичных превращений являются 1,2-полибутадиены синдиотактического и атактического строения, содержащие в составе макромолекул реакционноспособные кратные $>C=C<$ -связи. Модификация таких полидиенов позволяет получить новые полимерные продукты и тем самым существенно расширить области практического использования 1,2-полидиенов.

Особый интерес представляют соединения, содержащие в структуре циклопропановое кольцо, что определяется особенностью их строения и физико-химическими свойствами. Так, например углеводороды, содержащие циклопропановые группы, обладают большой теплотой сгорания. К таким соединениям относятся синтин (метил-1,2-дициклопропилциклопропан), 3-циклопропилноркаран (синтезирован на основе бутадиена-1,3), циклопропановые производные циклопентадиена, используемые в производстве топлива для ракетных двигателей. Низкомолекулярные циклопропановые соединения входят в состав лекарственных средств, применяемых в терапии различных вирусных заболеваний. Изучение циклопропанирования полимеров, в частности 1,2-полидиенов, является в настоящее время активно развивающимся и интересным направлением в химической модификации полимеров.

Изучение химической модификации 1,2-полибутадиенов, направленное на создание полимерных продуктов, содержащих в составе макромолекул незамещённые циклопропановые группы или циклопропановые фрагменты, замещённые полярными группами, и изучение физико-химических свойств синтезированных полимеров является актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» «Синтез и исследование в области создания новых полимерных материалов» (№ гос. регистрации 01.99.0006174).

Степень разработанности темы

В отечественной практике имеются лишь косвенные аналоги – циклопропансодержащие полимерные продукты на основе 1,4-полибутадиена. Большой вклад в синтез полидиенов, а именно 1,4-полидиенов, содержащих в макроцепи циклопропановые фрагменты внесли I.-H. Park, M.A. McHugh, J.J. Reisinger, Y. Ren, T.P. Lodge, M.A. Hillmyer, R.E. Cais, S. Siddiqui, D. Wu, J.M. Lenhardt, A.L. Black, B.B. Akhremitchev, S.L. Craig. Однако в отечественной и иностранной литературе отсутствуют сведения по циклопропансодержащим 1,2-полибутадиенам.

Цель работы

Изучение химической модификации синдиотактического и атактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ и 1,2-ПБ, соответственно), с целью синтеза производных указанных полимеров, содержащих в составе макромолекул незамещённые циклопропановые группы, а также циклопропановые фрагменты, замещённые сложноэфирными группами или атомами хлора, изучение физико-химических свойств синтезированных полимерных продуктов.

В соответствии с заданной целью решались следующие задачи:

– синтез циклопропановых производных 1,2-СПБ и 1,2-ПБ, а именно путём реакций полимера с diazosоединениями в присутствии металлокомплексных соединений палладия, меди или родия;

– синтез *гем*-дихлорциклопропановых производных 1,2-СПБ и 1,2-ПБ присоединением к $>C=C<$ -связям полидиена дихлоркарбена в присутствии катализаторов межфазного

переноса – четвертичных аммониевых солей;

– изучение влияния природы циклопропановых фрагментов в составе макроцепей, степени модификации полидиена на свойства циклопропанованного 1,2-СПБ – гидродинамические свойства растворов модификатов, реологические свойства расплавов полимеров, молекулярные характеристики, стеклование полимеров, термическую, термоокислительную стабильность модификатов, их адгезионные свойства;

– изучение возможности практического применения *гем*-дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ в производстве липкой ПВХ-ленты для изоляции магистральных газо-, нефтепродуктопроводов.

Научная новизна

В ходе выполнения диссертации:

– синтезированы модификаты 1,2-СПБ и 1,2-ПБ, содержащие в макроцепях циклопропановые группы, а также циклопропановые фрагменты, замещённые сложноэфирными группами или атомами хлора, одностадийным методом, а именно каталитическим циклоприсоединением соответствующего карбена к 1,2-полидиенам;

– выявлены основные закономерности влияния природы металлокомплексных катализаторов на основе палладия и меди, содержания и соотношения реагентов в реакционной системе на реакцию циклопропанования и региоселективность процесса при химической модификации 1,2-СПБ диазометаном; изучено влияние природы металлокомплексных катализаторов – соединений меди и родия на степень метоксикарбонилциклопропанования и состав модифицированного 1,2-СПБ и атактического 1,2-ПБ при взаимодействии полидиенов с метилдиазоацетатом; показана возможность введения в состав макромолекул 1,2-полидиенов *гем*-дихлорциклопропановых группировок путём циклоприсоединения дихлоркарбена к полидиенам в присутствии катализаторов межфазного переноса – четвертичных аммониевых солей;

– установлены закономерности влияния циклопропанования 1,2-СПБ на некоторые физико-химические свойства синтезированных полимерных продуктов – гидродинамические свойства растворов полимеров, молекулярные характеристики, стеклование полимеров, реологические свойства полимерных расплавов, термическую и термоокислительную стабильность и адгезионные свойства модификатов;

– обнаружен эффект усиления адгезии к стали клеевых композиций на основе хлорированной ПВХ-смолы, содержащих в составе *гем*-дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ;

– установлено, что для синтезированных производных 1,2-СПБ, содержащих в структуре макромолекул незамещённые циклопропановые группы, характерна высокая энергонасыщенность.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость: выявлены оптимальные условия синтеза циклопропансодержащих производных 1,2-СПБ, атактического 1,2-ПБ; установлены основные закономерности влияния функционализации 1,2-СПБ и строения макромолекул модифицированного полимера на его физико-химические свойства – на стеклование, реологические свойства, термостабильность, тепловой эффект при термоокислительном распаде полимера, адгезионные свойства.

Практическая значимость: *гем*-дихлорциклопропансодержащие производные 1,2-СПБ в составе клеевых композиций могут найти применение в производстве липкой ПВХ-ленты, предназначенной для изоляции магистральных газо-, нефтепродуктопроводов. Модификаты 1,2-СПБ с незамещёнными циклопропановыми группами в макроцепях могут представлять интерес при разработке компонентов энергоёмких материалов.

Личный вклад автора

Автор принимала участие в постановке цели и задач диссертации; выполнении экспериментальных работ; получении и обсуждении результатов исследований, описанных в диссертации; написании статей, патентов на изобретения и тезисов докладов.

Методология и методы исследования

Основой методологии исследования являлся системный подход к изучению реакций образования циклопропансодержащих производных 1,2-СПБ, 1,2-ПБ; установлению влияния степени функционализации 1,2-СПБ и состава макромолекул модификатов на свойства полимерных продуктов с привлечением современных методов исследования – ЯМР ^1H , ^{13}C - и ИК-спектроскопии, гель-хроматографии, капиллярной вискозиметрии, термогравиметрической калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии.

Положения, выносимые на защиту

Пути и способы синтеза производных высокомолекулярного 1,2-СПБ и атактического 1,2-ПБ, содержащих циклопропановые группы или замещённые циклопропановые фрагменты со сложноэфирными группами или атомами хлора в цикле.

Результаты изучения влияния химической природы катализатора, условий реакций циклопропанирования на степень функционализации и строение макроцепей модифицированных полидиенов; влияния модификации 1,2-СПБ на физико-химические свойства синтезированных полимеров.

Результаты изучения возможности использования *гем*-дихлорциклопропанированного 1,2-СПБ в производстве липкой ПВХ-плёнки (ленты) для изоляции магистральных газо-, нефтепродуктопроводов; циклопропанированного 1,2-СПБ – при разработке компонентов энергоёмких материалов.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность выводов диссертационной работы основана на экспериментальных результатах исследования, полученных с применением современного научного оборудования: Фурье-спектрометра «Shimadzu IR Prestige-21», спектрометров «Bruker AM-300» и «Bruker AM-500» (установление структуры циклопропансодержащих производных 1,2-СПБ); фотометра светорассеяния «Fica-50», гель-хроматографа «GPC-2000 System» (измерения среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс, молекулярно-массового распределения полимеров); прибора «ИИРТ-АМ» (измерения показателя текучести расплава полимеров); приборов DSC-1 и TGA-DSC фирмы «Mettler Toledo» (определение температуры стеклования и выполнение термогравиметрического анализа полимеров).

Основные результаты работы доложены на конференциях различного уровня: XII Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии» (Москва, 2013); VI International Research and Practice Conference: «European Science and Technology» (Munich, Germany, 2013); I и II Всероссийских научных конференциях «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2013, 2014); III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья» (Уфа, 2015); Всероссийской научной конференции «Создание и модернизация технологий, материалов и аппаратов для инновационного развития экономики» (Уфа, 2015); XIII и XIV Всероссийских научных интернет-конференциях «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2019, 2020); II Всероссийской молодёжной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН «Вершины науки – покорять молодым!» (Уфа, 2021).

Публикации

Результаты диссертации описаны в **20** научных работах, из них **7** статей, **2** из которых в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, **3** в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, **10** тезисов и докладов в сборниках материалов конференций различного уровня, **3** патента Российской Федерации на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертационная работа представлена на 125 страницах машинописного текста. Она состоит из введения; трёх глав – литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов; выводов; перечня сокращений, обозначений; списка литературы, состоящего из 191 наименований. Работа содержит 28 схем, 17 таблиц и 27 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, кратко изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены и обобщены публикации по проблеме химической модификации полимеров на основе бутадиена-1,3. Проанализированы способы получения 1,2-СПБ. Больше внимание уделено методам химической модификации 1,2- и 1,4-полибутадиенов, а именно гидрированию, гидроформилированию, гидроборированию, эпоксицированию, гидросилилированию, галогенированию.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны физико-химические характеристики 1,2-полибутадиенов, методики синтеза циклопропановых производных 1,2-полибутадиенов, методы изучения физико-химических свойств полимеров.

В третьей главе изложены полученные экспериментальные результаты исследований и проведено их обсуждение, анализ и обобщение.

В настоящее время известны полимераналогичные превращения 1,2-полибутадиенов, позволяющие вводить в полимерную цепь эпоксидные группы, борсодержащие и кремнийсодержащие заместители, галогены. Однако в литературе отсутствуют сведения о синтезе и свойствах 1,2-полибутадиенов с циклопропансодержащими группами в составе макромолекул, в частности с незамещёнными и/или замещёнными циклопропановыми кольцами.

В работе представлены результаты изучения:

– возможности синтеза полимерных продуктов на основе 1,2-полидиенов, макромолекулы которых содержат незамещённые циклопропановые фрагменты, а также циклопропановые группы со сложноэфирными заместителями в цикле, путём каталитического циклопропанирования 1,2-СПБ и атактического 1,2-ПБ диазосоединениями – диазометаном или метилдиазоацетатом; синтеза *гем*-дихлорциклопропановых производных стереорегулярного и атактического 1,2-ПБ путём каталитического циклоприсоединения дихлоркарбена по кратным >C=C<-связям полидиенов.

Полимераналогичным превращениям были подвергнуты 1,2-полибутадиены со следующими характеристиками:

а) синдиотактический 1,2-полибутадиен (**1,2-СПБ¹**) марки JSR RB-830 (Япония) со следующими характеристиками: содержание звеньев 1,2-полимеризации 84 мол.%, степень синдиотактичности 86 мол.%, степень кристалличности 26%; $M_n = 48 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2,3$; полимер содержал звенья 1,4-присоединения в количестве 16 мол.%;

б) синдиотактический 1,2-полибутадиен (**1,2-СПБ²**) (ОАО «Ефремовский 3-д СК»): содержание 1,2-звеньев 80 мол.%, содержание 1,4-звеньев 20 мол.%, степень синдиотактичности 53 мол.%, степень кристалличности 16%, $M_n = 66 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2,2$;

в) атактический 1,2-ПБ (**1,2-ПБ³**) марки СКД СР (ОАО «Ефремовский з-д СК») с содержанием звеньев 1,2- и 1,4-присоединения 66 мол.% и 34 мол.%, соответственно; $M_n = 8,3 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1,9$. **1,2-ПБ³** - представлял собой вязкий полужидкий продукт;

– влияния природы катализатора, содержания и соотношения реагентов на степень модификации стереорегулярного и атактического 1,2-полибутадиенов;

– влияния функционализации макромолекул 1,2-СПБ на свойства модифицированного полимера – молекулярные характеристики, гидродинамические свойства растворов полимеров, реологические свойства полимерных расплавов, стеклование, термоокислительную и термическую стабильность модификатов, адгезионные свойства.

1. Каталитическое циклопропанирование синдиотактического 1,2-полибутадиена диазометаном

Изучена возможность каталитического циклопропанирования 1,2-СПБ диазометаном. Синтез производных 1,2-СПБ, содержащих незамещённые циклопропановые группы в составе макромолекул, осуществлялся двумя способами – способом **a** или **b**:

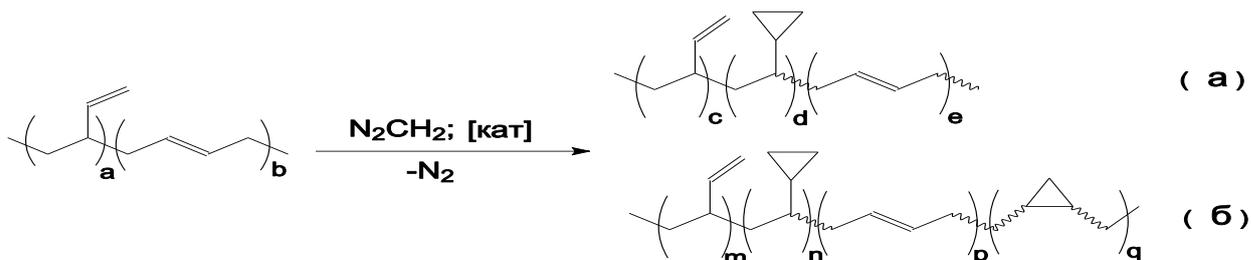
a) циклопропанированием **1,2-СПБ¹** диазометаном в присутствии металлокомплексного катализатора – хлорида палладия **PdCl₂**, ацетата палладия **Pd(OAc)₂**, ацетилацетоната палладия **Pd(acac)₂**, трифлата меди (II) **Cu(CF₃SO₃)₂**, трифлата меди (I) в виде комплекса с бензолом **[CuCF₃SO₃]·0.5C₆H₆**;

b) циклопропанированием **1,2-СПБ²** диазометаном, генерируемым *in situ*, в присутствии палладиевого катализатора – хлорида палладия **PdCl₂**.

Формирование незамещённых циклопропановых групп в составе макромолекул 1,2-СПБ подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК- и ЯМР¹H -спектрах модифицированного 1,2-СПБ помимо полос, характерных для исходного полимера, присутствуют сигналы соответствующие незамещённым циклопропановым группам.

При циклопропанировании 1,2-СПБ диазометаном как способом (**a**), так и способом (**b**) в ряду изученных катализаторов наиболее высокую активность проявляют соединения палладия – **PdCl₂**, **Pd(OAc)₂**, **Pd(acac)₂**. Использование палладиевых катализаторов обеспечивает получение полимерных продуктов со степенью циклопропанирования до ~70%, тогда как в присутствии солей меди – **Cu(CF₃SO₃)₂**, **[CuCF₃SO₃]·0.5C₆H₆** наблюдается образование модификатов с относительно низкой степенью циклопропанирования полимера – не более 15%.

Природа катализатора оказывает существенное влияние не только на степень циклопропанирования 1,2-СПБ, но и на региоселективность реакции модификации полидиена. В случае использования палладиевых металлокомплексных катализаторов взаимодействие 1,2-СПБ с диазометаном происходит селективно – исключительно по >C=C-связям звеньев 1,2-полимеризации диена (схема 1, а):



Условия синтеза: 0-5⁰С; 3 ч; 1,2-СПБ : ДАМ : [кат] = 1 : 1-3 : 0,0025-0,01 мол.

Схема 1 – Циклопропанирование 1,2-СПБ диазометаном в присутствии металлокомплексного катализатора на основе палладия (**a**) и меди (**b**)

Другая картина наблюдается при использовании медьсодержащих металлокомплексных катализаторов: взаимодействие 1,2-СПБ с диазометаном приводит к образованию полимера с циклопропановыми группами не только в 1,2-, но и в 1,4-звеньях полимерных цепей (схема 1, б). Последнее является следствием присутствия в макромолекулах 1,2-СПБ не только звеньев 1,2-полимеризации, но и определенного количества последовательностей 1,4-присоединения мономера. Наблюдаемые различия в региоселективности присоединения диазометана к двойным связям 1,2-СПБ в присутствии металлсодержащих катализаторов разной химической природы, по-видимому, связаны с различной последовательностью взаимодействия катализатора с диазосоединением и полидиеном.

Кроме того региоселективность циклопропанирования синдиотактического 1,2-полибутадиена диазометаном в присутствии палладиевого катализатора зависит также от стерического фактора, определяющего доступность боковых винильных связей макромолекул полидиена. Именно синдиотактическая конфигурация, по-видимому, обеспечивает возможность комплексообразования макромолекул с палладиевым катализатором.

Таким образом использование катализаторов различной химической природы позволяет управлять процессом циклопропанирования 1,2-СПБ диазометаном и как следствие синтезировать полимерные продукты двух типов: 1) полимеры с незамещёнными циклопропановыми фрагментами только в винильных звеньях макроцепи, образующиеся при модификации полидиена в присутствии палладийсодержащих катализаторов; 2) производные полидиена с незамещёнными циклопропановыми группами как в основной цепи полимера, так и в боковых фрагментах макромолекул 1,2-полидиена, формирующиеся при циклопропанировании 1,2-СПБ с участием медьсодержащих соединений.

1.1. Влияние соотношения реагентов на циклопропанирование синдиотактического 1,2-полибутадиена диазометаном

Катализатор, как было показано выше, оказывает существенное влияние на процесс циклопропанирования 1,2-СПБ диазометаном. В этой связи было изучено влияние мольного соотношения реагентов, содержания и природы металлокомплексного катализатора на степень функционализации 1,2-СПБ диазометаном. В качестве катализатора были использованы хлорид палладия PdCl_2 и трифлат меди (II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Установлено, что при циклопропанировании 1,2-СПБ диазометаном в присутствии PdCl_2 наибольшая степень функционализации полимера (62-70%) достигается при мольном соотношении 1,2-СПБ : [кат] = 1 : 0,008-0,01. Снижение концентрации PdCl_2 в 4 раза относительно [1,2-СПБ] приводит к уменьшению степени циклопропанирования полимера до 30-45%.

Циклопропанирование 1,2-СПБ диазометаном в присутствии трифлата меди (II) обеспечивает образование циклопропанированного полимера со степенью модификации до 15%. Увеличение содержания диазометана в 3 раза в реакционной системе или снижение в два раза концентрации катализатора относительно [1,2-СПБ] приводит к уменьшению степени функционализации 1,2-полидиена до 5-8%.

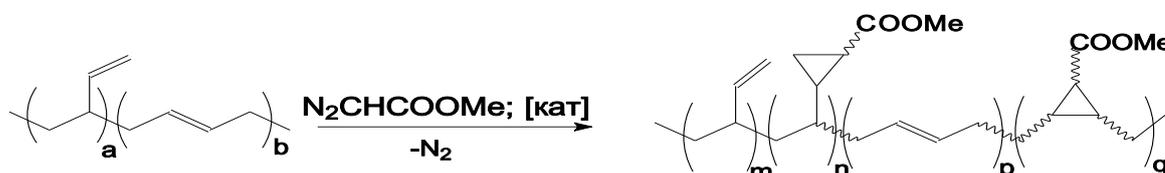
Таким образом синтез производных 1,2-СПБ, содержащих незамещённые циклопропановые фрагменты только в 1,2-звеньях полимерной цепи, при мольном соотношении реагентов 1,2-СПБ : N_2CH_2 : $[\text{PdCl}_2]$ = 1 : 3 : 0,01 является наиболее оптимальным условием модификации 1,2-полидиена диазометаном в присутствии PdCl_2 . Циклопропанирование 1,2-СПБ в присутствии трифлата меди $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ в этих условиях приводит к образованию циклопропансодержащих производных с низкой степенью модификации.

2. Каталитическое циклопропанирование 1,2-полибутадиенов метилдиазоацетатом

С целью изучения возможности синтеза производных 1,2-СПБ и атактического 1,2-ПБ, содержащих в составе макромолекул метоксикарбонилзамещённые циклопропановые группы, осуществлено модифицирование полидиенов метилдиазоацетатом (МДА) – $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$ в присутствии металлокомплексных катализаторов – трифлата меди (II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и тетраацетата родия $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$.

В результате модификации стереорегулярного и атактического 1,2-полидиенов, как в случае использования трифлата меди, так и тетраацетата родия, образуются полимерные продукты, содержащие в составе макромолекул циклопропановые группы со сложноэфирными заместителями. Формирование метоксикарбонилзамещённых циклопропановых групп в составе макромолекул **1,2-СПБ¹** и **1,2-ПБ³** подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре синтезированных полимерных продуктов присутствуют полосы характерные для циклопропановых групп и полоса сложноэфирной группы метоксикарбонилзамещённого циклопропанового полимера. В спектрах ЯМР¹H появляются сильнополюсные мультиплеты, соответствующие протонам метоксикарбонилзамещённых циклопропановых групп.

Циклопропанирование стереорегулярного **1,2-СПБ¹** и атактического **1,2-ПБ³** метилдиазоацетатом в присутствии медьсодержащего катализатора $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ протекает как по $>\text{C}=\text{C}<$ -связям звеньев 1,2-полимеризации, так и 1,4-присоединения мономера (схема 2):



Условия синтеза: 40-45⁰С; 3 час; 1,2-ПБ : МДА : [кат] = 1 : 1 : 0,01 мол.

Схема 2 – Циклопропанирование 1,2-полидиена метилдиазоацетатом в присутствии медь- или родийсодержащего катализатора

В присутствии родиевого катализатора метоксикарбонилциклопропанирование полидиенов происходит преимущественно по двойным связям 1,4-звеньев макромолекул – степень модификации **1,2-СПБ¹** и **1,2-ПБ³** в этом случае достигала 28 и 40%, соответственно.

Учитывая содержание остаточных после реакции модифицирования полидиена $>\text{C}=\text{C}<$ -связей 1,4-звеньев в **1,2-СПБ¹** и **1,2-ПБ³** можно констатировать, что $>\text{C}=\text{C}<$ -связи в 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹** подвергаются метоксикарбонилциклопропанированию в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ заметно в большей степени (примерно в 2 раза), чем связи 1,4-звеньев атактического **1,2-ПБ³**. Наблюдаемые различия следует связывать с особенностями строения макромолекул изученных полидиенов.

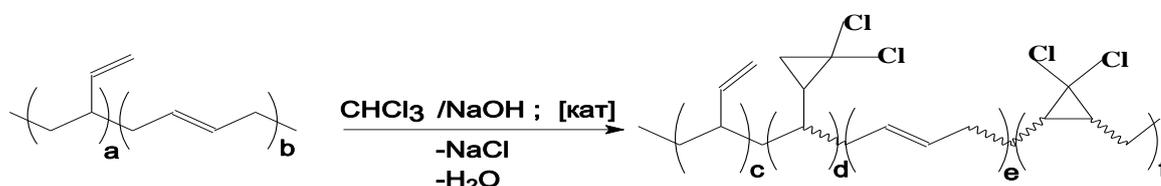
Таким образом состав модифицированных 1,2-СПБ и 1,2-ПБ определяется как природой используемого катализатора, так и микроструктурой исходного полидиена: использование родиевого катализатора $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ и 1,2-полидиена синдиотактического строения позволяет получать полимерные продукты с замещёнными циклопропановыми группами преимущественно в основной цепи. Синтез в присутствии трифлата меди (II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и наличие в макромолекулах полимера блоков звеньев 1,4-полимеризации мономера приводит к образованию полимерных продуктов, содержащих метоксикарбонилзамещённые циклопропановые группы как в боковых группах, так и в основной цепи.

3. Дихлорциклопропанирование 1,2-полибутадиенов

Изучена возможность синтеза *гем*-дихлорциклопропановых производных синдиотактического и атактического 1,2-полибутадиенов путём циклопропанирования двойных >C=C<-связей 1,2-СПБ¹ и 1,2-ПБ³ дихлоркарбеном, генерируемым *in situ*, в присутствии катализаторов межфазного переноса – триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) [C₆H₅CH₂N(C₂H₅)₃]Cl и диметилбензил(C₁₀-C₁₈алкил)аммонийхлорида («Катамина-АБ») [R(CH₃)₂(CH₂C₆H₅)N]Cl, где R = C₁₀H₂₁- C₁₈H₃₇ или C₁₂H₂₅-C₁₄H₂₉.

Модифицированные полимеры содержали в составе макромолекул *гем*-дихлорциклопропановые группы, что подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах отмечались полосы циклопропановых группировок и сигнал Cl₂C-связи дихлорциклопропанованного полимера. В спектрах ЯМР¹H присутствовали сигналы *цис*- и *транс*-протонов метиленовой группы циклопропанового кольца. В спектрах ЯМР¹³C синтезированных полимерных продуктов присутствовали дублетный, триплетный и синглетный сигналы, соответствующие атомам углерода дихлорциклопропановых групп как в 1,2-звеньях, так и в 1,4-звеньях полимера.

При дихлорциклопропанировании 1,2-СПБ¹ и 1,2-ПБ³ присоединение дихлоркарбена к двойным связям полидиенов в условиях межфазного катализа проходит сравнительно легко. При этом образуются полимерные продукты, содержащие *гем*-дихлорциклопропановые группы как в боковых звеньях макромолекул, так и в основной цепи 1,2-полидиена (схема 3):



Условия синтеза: 1,2-ПБ : CHCl₃ : NaOH : [кат] = 1 : 15 : 6 : 0,01 мол.; 55-60⁰С; 1-8 ч.

Схема 3 – Циклоприсоединение дихлоркарбена к 1,2-ПБ в присутствии катализатора межфазного переноса – «Катамина»-АБ или ТЭБАХ

Установлено, что образование модифицированного 1,2-СПБ с максимальной степенью дихлорциклопропанирования (содержанием хлора W_{Cl} до 45%) происходит при соотношении реагентов 1,2-СПБ : CHCl₃ : NaOH : [R(CH₃)₂(CH₂C₆H₅)N]Cl = 1 : 15 : 6 : 0,01 мол. и продолжительности реакции не менее 7 час. Дихлорциклопропанирование атактического 1,2-ПБ в аналогичных условиях приводит к образованию модификатов со степенью дихлорциклопропанирования порядка 55% (W_{Cl} = 29%).

Таким образом экспериментально показана возможность синтеза производных 1,2-полидиенов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановые группы, путём присоединения дихлоркарбена к >C=C<-связям 1,2-СПБ и атактического 1,2-ПБ в присутствии катализатора межфазного переноса. Активность катализаторов межфазного переноса, таких как ТЭБАХ и «Катамина-АБ», в реакции дихлорциклопропанирования 1,2-полибутадиенов практически одинакова. Важно, что полимерные продукты с относительно высокой степенью модификации (до 80%) удаётся синтезировать только в случае 1,2-полибутадиенов синдиотактического строения.

3.1. Влияние содержания катализатора межфазного переноса и продолжительности реакции на дихлорциклопропанирование 1,2-полибутадиена

Принимая во внимание, что катализатор межфазного переноса и продолжительность реакции оказывают существенное влияние на образование производных 1,2-полидиена, содержащих в макромолекулах *гем*-дихлорциклопропановые группы, изучено влияние содержания ТЭБАХ и продолжительности реакции на степень дихлорциклопропанирования 1,2-СПБ¹.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что увеличение содержания в реакционной системе катализатора межфазного переноса ТЭБАХ в пять раз – с 0,2 до 1

мол.% (относительно полимера) приводит к увеличению степени функционализации (дихлорциклопропанирования) **1,2-СПБ¹** лишь на 10% (рисунок 1, кривые 1, 2).

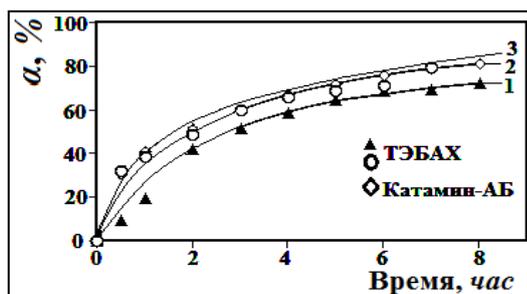


Рисунок 1 – Влияние катализатора межфазного переноса на кинетику накопления дихлорциклопропановых группировок в 1,2-полидиене: 1 – [ТЭБАХ] = 0,2 мол.%, 2 – [ТЭБАХ] = 1,0 мол.%, 3 – [Катамин-АБ] = 1,0 мол.%

По эффективности действия катализаторы межфазного переноса – «Катамин-АБ» и ТЭБАХ оказались практически одинаковы (рисунок 1).

На начальной стадии реакции скорость дихлорциклопропанирования стереорегулярного и атактического 1,2-полидиена в присутствии ТЭБАХ практически одинаковы (рисунок 2).

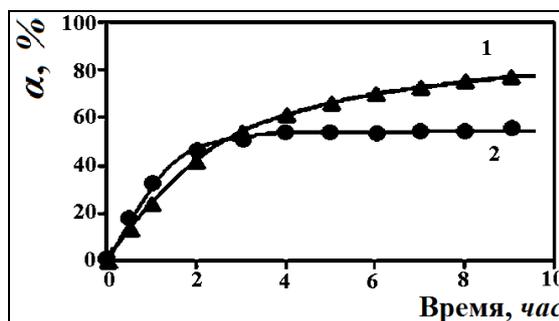


Рисунок 2 – Кинетика накопления дихлорциклопропановых группировок при модификации **1,2-СПБ¹** (1) и **1,2-ПБ³** (2) дихлоркарбеном в присутствии ТЭБАХ

Однако после достижения степени функционализации ~50% скорость дихлорциклопропанирования атактического 1,2-ПБ (рисунок 2, кривая 2) существенно снижается, а степень модификации полимера достигает предельного значения и не превышает 50-55%. В случае 1,2-полидиена синдиотактического строения дихлорциклопропанирование описывается кривой реакции первого порядка (рисунок 2).

Таким образом достижение достаточно высокой степени дихлорциклопропанирования 1,2-ПБ (более 70%) требует: во-первых, использования 1,2-полидиена преимущественно регулярного (синдиотактического) строения; во-вторых, продолжительности реакции синтеза *гем*-дихлорциклопропановых производных 1,2-полидиена не менее 6-8 час при температуре 55-60⁰С.

4. Физико-химические свойства полимерных продуктов на основе 1,2-полибутадиена, содержащих циклопропановые фрагменты

Химическая модификация полимера неизбежно сопровождается изменением физико-химических свойств полимерного продукта. В этой связи было изучено влияние степени функционализации 1,2-СПБ на некоторые физико-химические свойства полимерного модификата, в частности на молекулярные характеристики, гидродинамические свойства растворов полимеров, реологические свойства расплавов, стеклование полимера, термическую и термоокислительную стабильность модифицированного полимера, а также его адгезионные свойства.

4.1. Молекулярные характеристики циклопропансодержащих производных 1,2-полибутадиена

Методом гель-хроматографии изучены молекулярные характеристики циклопропанованного и *гем*-дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ¹ полимера. Установлено, что циклопропанованное 1,2-СПБ диазометаном в присутствии металлокомплексного катализатора – соединений палладия или меди, сопровождаемое образованием циклопропановых групп как исключительно по 1,2-звеньям, так и по 1,2- +1,4-звеньям полимера, и дихлорциклопропанованное 1,2-СПБ по звеньям 1,2- и 1,4-присоединения мономера, приводят к некоторому увеличению среднечисловой молекулярной массы M_w полимера, тогда как среднечисловая молекулярная масса M_n изменяется незначительно (таблица 1). Эффект возрастает при повышении степени модификации полидиена. Как следствие увеличивается величина параметра M_w/M_n , характеризующего полидисперсность полимера (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние степени модификации 1,2-СПБ на среднечисловую M_n , среднечисловую M_w молекулярную массу и отношение M_w/M_n циклопропановых производных 1,2-СПБ

Полимер	α , мол. %	Гель-хроматография			Светорассеяние	
		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \times 10^{-3}$	$(\bar{R}^2)^{1/2} \times 10^{-3}$, Å
1,2-СПБ ¹	–	48	112	2,3	89	0,94
Циклопропанованный 1,2-СПБ ¹	46 ^{**}	54	149	2,7	–	–
	58 ^{**}	51	163	3,2	–	–
	65 ^{**}	49	154	3,1	–	–
	68 ^{**}	51	158	3,1	–	–
	8 [*]	47	119	2,5	–	–
	15 [*]	49	125	2,5	–	–
Дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ ¹	46 [*]	42	141	3,3	144	0,48
	62 [*]	39	146	3,7	149	0,45
	80 [*]	41	153	3,8	156	0,27
Метоксикарбонилзамещённый циклопропанованный 1,2-СПБ ^{1***}	–	–	–	–	–	–
1,2-СПБ ²	–	66	150	2,2	–	–
Циклопропанованный 1,2-СПБ ²	45 ^{**}	60	121	2,0	–	–
	58 ^{**}	56	117	2,0	–	–
	62 ^{**}	49	97	1,2	–	–

* модификаты 1,2-СПБ¹ с циклопропансодержащими группировками в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи;

** модификаты 1,2-СПБ¹, 1,2-СПБ² с незамещёнными циклопропановыми фрагментами в 1,2-звеньях макромолекул полимера;

***средняя молекулярная масса производных 1,2-ПБ с метоксикарбонилзамещёнными циклопропановыми фрагментами не измерялась ввиду его неполной растворимости в хлороформе.

Этот вывод согласуется с результатами изучения светорассеяния растворов *гем*-дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ¹: с увеличением степени модификации 1,2-СПБ (примерно до 80%) среднечисловая молекулярная масса M_w полимера увеличивается в ~1,8 раза, а значения среднеквадратичного размера макромолекулярных клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$ понижаются в 3-4 раза по сравнению с исходным 1,2-полидиеном (таблица 1).

Другая картина наблюдается при введении незамещённых циклопропановых заместителей исключительно в 1,2-звенья макромолекул путём циклоприсоединения к

1,2-СПБ диазометана, генерируемого *in situ*, в присутствии палладиевого катализатора. В этом случае происходит уменьшение среднечисловой M_w и среднечисловой M_n молекулярной массы полимера – средняя молекулярная масса падает в 1,3-1,5 раза (таблица 1), причем отношение M_w/M_n также несколько уменьшается (таблица 1).

Таким образом введение незамещённых циклопропановых групп как исключительно в 1,2-звенья, так и в 1,2- + 1,4-звенья полимера при циклопропанировании 1,2-СПБ диазометаном, катализируемое соединениями палладия или меди, а также дихлорциклопропановых групп одновременно в 1,2- и 1,4-звенья полидиена при циклоприсоединении дихлоркарбена к 1,2-СПБ протекают практически без побочных реакций. Синтез производных 1,2-СПБ, содержащих незамещённые циклопропановые группы только в 1,2-звеньях полимера, действием диазометаном, генерируемым *in situ*, в присутствии хлорида палладия, по-видимому, сопровождается разрывом основной цепи макромолекул полидиена.

4.2. Гидродинамические свойства растворов циклопропансодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ циклопропансодержащих фрагментов одновременно в 1,2- + 1,4-звенья полимерной цепи сопровождается заметным снижением характеристической вязкости раствора полимеров $[\eta]$. Так например вязкость исходного 1,2-СПБ¹ снижается от 1,4 до: 1,2 – для 1,2-СПБ¹, содержащего незамещённые циклопропановые группы ($\alpha = 15\%$); 0,6 – для метоксикарбонилзамещённого циклопропанованного 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 28\%$) и *гем*-дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 80\%$).

Понижение характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полимеров с циклопропансодержащими группировками одновременно в звеньях 1,2- и 1,4-присоединения мономера во всех случаях химической модификации полидиена сопровождается повышением величины константы Хаггинса K_χ , являющейся критерием сродства полимера с растворителем, от 0,4 для исходного 1,2-СПБ¹ до: 0,6 – для циклопропанованного 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 15\%$); 1,1 – для модифицированного 1,2-СПБ¹, содержащего метоксикарбонилзамещённые циклопропановые группы ($\alpha = 28\%$); 1,8 – для 1,2-СПБ¹, содержащего *гем*-дихлорциклопропановые группы ($\alpha = 80\%$) (рисунок 3).

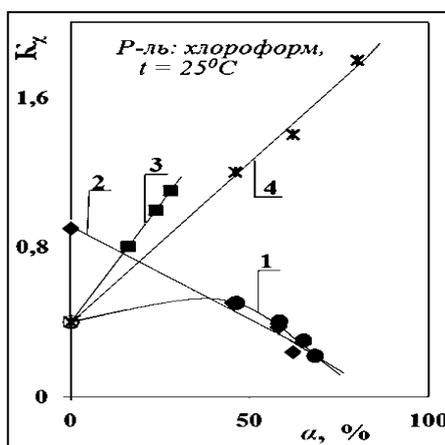


Рисунок 3 – Влияние степени модификации α 1,2-СПБ¹ (1,2,4,5) и 1,2-СПБ² (3) на константу Хаггинса K_χ :

- 1 – циклопропанованный в 1,2-звенья 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 46-68\%$),
- 2 – циклопропанованный в 1,2-звенья 1,2-СПБ² ($\alpha = 45-62\%$),
- 3 – циклопропанованный в 1,2- и в 1,4-звенья 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 8-15\%$),
- 4 – метоксикарбонилзамещённый циклопропанованный в 1,2- и в 1,4-звенья 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 16-28\%$),
- 5 – дихлорциклопропанованный в 1,2- и в 1,4-звенья 1,2-СПБ¹ ($\alpha = 46-80\%$)

Наблюдаемая картина указывает на ухудшение по сравнению с исходным полимером термодинамического сродства модифицированного 1,2-СПБ к растворителям, таким как хлороформ, что вызывает формирование более плотного макромолекулярного клубка в растворе и как следствие понижение характеристической вязкости $[\eta]$.

В случае введения незамещённых циклопропановых фрагментов исключительно в 1,2-звенья 1,2-СПБ происходит понижение характеристической вязкости – $[\eta]$ уменьшается до 0,8 ($\alpha = 68\%$) и до 0,9 ($\alpha = 62\%$), соответственно. Эффект имеет место как для модификатов, синтезированных путём циклопропанирования 1,2-СПБ диазометаном, генерируемым *in situ*, в присутствии хлорида палладия, так и модификатов, полученных путём циклоприсоединения метиленкарбена по $>C=C<$ -связям 1,2-СПБ в присутствии палладиевого катализатора. При этом константа Хаггинса K_χ для этих полимеров уменьшается до 0,2 (рисунок 3), т.е. растворитель является термодинамически хорошим для модификатов 1,2-СПБ, содержащих циклопропановые фрагменты только в винильных звеньях полимерных цепей.

Таким образом введение в состав макромолекул 1,2-СПБ циклопропановых фрагментов как по 1,2- + 1,4-звеньям, так и исключительно по 1,2-звеньям приводит к понижению характеристической вязкости растворов полимера. Введение метоксикарбонилзамещённых циклопропановых или дихлорциклопропановых групп одновременно по 1,2- и 1,4-звеньям полимера также вызывает снижение вязкости, что очевидно связано с изменением формы макромолекулярного клубка в растворе. Уменьшение константы Хаггинса K_χ для производных 1,2-СПБ, содержащих незамещённые циклопропановые группы только в 1,2-звеньях полимера, свидетельствует, что растворители, подобные хлороформу, являются термодинамически хорошими растворителями для этих модификатов. Термодинамически плохим такой растворитель является для производных 1,2-СПБ с циклопропановыми, дихлорциклопропановыми или метоксикарбонилзамещёнными циклопропановыми фрагментами одновременно в 1,2- и 1,4-звеньях полимерных цепей.

4.3. Реологические свойства расплавов циклопропансодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Текучесть полимерных расплавов является важнейшей технологической характеристикой полимерных продуктов, определяющей их перерабатываемость. В этой связи были рассмотрены реологические свойства расплавов циклопропансодержащих производных 1,2-СПБ. Установлено, что синтезированные полимерные продукты в области относительно невысоких температур (выше $100^{\circ}C$), как и синдиотактический 1,2-полибутадиен, обладают термопластичностью. Однако текучесть расплавов всех циклопропансодержащих производных 1,2-СПБ ниже текучести расплава исходного **1,2-СПБ¹** (рисунок 4, кривая 1 и кривые 2-5).

На показатель текучести расплавов (**ПТР**) полимеров оказывает существенное влияние расположение циклопропановых группировок в составе макромолекул. Так для производных **1,2-СПБ¹**, содержащих незамещённые циклопропановые фрагменты исключительно в 1,2-звеньях цепи полимера (рисунок 4, кривая 2), характерна заметно более высокая текучесть полимерного расплава, чем для модификатов с циклопропановыми фрагментами одновременно в 1,2- и 1,4-звеньях полимеризации мономера (рисунок 4, кривая 4). Однако **ПТР** исходного 1,2-полидиена и модификата с незамещёнными циклопропановыми фрагментами только в 1,2-звеньях макроцепей, отличаются незначительно – 7,4 и 6,4 г/10 мин (при $140^{\circ}C$), соответственно. Некоторое понижение текучести расплава модифицированных 1,2-СПБ относительно исходного 1,2-полидиена, по-видимому, является следствием увеличения жесткости полимерных цепей при введении в составе макромолекул полидиена циклопропановых фрагментов.

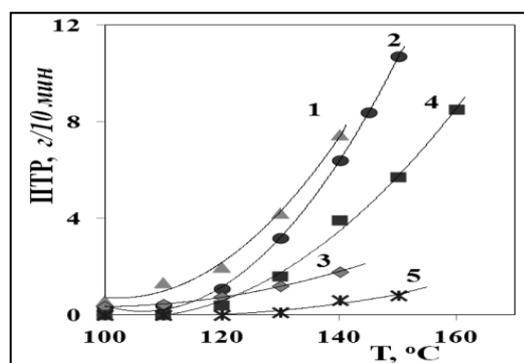


Рисунок 4 – Влияние температуры на показатель текучести расплава (ПТР) **1,2-СПБ¹** и его модификатов:

- 1 – **1,2-СПБ¹**,
- 2 – циклопропанированный в 1,2-звеньях **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 65\%$),
- 3 – дихлорциклопропанированный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 62\%$),
- 4 – циклопропанированный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 15\%$),
- 5 – метоксикарбонилзамещённый циклопропанированный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 16\%$)

Установлено, что ПТР производных **1,2-СПБ¹**, содержащих метоксикарбонилзамещённые циклопропановые (рисунок 4, кривая 5) или *гем*-дихлорциклопропановые группы одновременно в 1,2 и 1,4-звеньях макроцепей (рисунок 4, кривая 3), в 4-12 раз ниже текучести исходного полидиена.

Для производных **1,2-СПБ¹** с *гем*-дихлорциклопропановыми фрагментами наблюдается закономерное понижение ПТР полимера с увеличением степени модификации (рисунок 5).

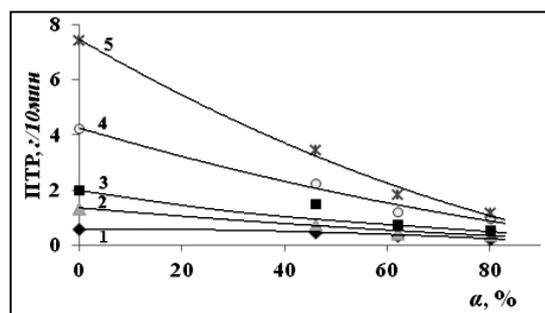


Рисунок 5 – Зависимость ПТР дихлорциклопропанированного производных **1,2-СПБ¹** от степени модификации α .

Температура, °C: 1 – 100, 2 – 110, 3 – 120, 4 – 130, 5 – 140

Снижение текучести *гем*-дихлорциклопропанированного **1,2-СПБ¹** и метоксикарбонилзамещённого циклопропанированного **1,2-СПБ¹** относительно исходного полидиена, по-видимому, связано с уменьшением гибкости макромолекул и увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, обусловленного появлением в составе макромолекул полярных групп – атомов хлора или сложноэфирных заместителей.

Определены параметры вязкого течения синтезированных полимеров – напряжение сдвига τ , скорость сдвига $\dot{\gamma}$ вязкого течения полимера и эффективная вязкость $\eta_{\text{эф}}$ расплава полимера.

Оказалось, что вязкость расплавов производных **1,2-СПБ** с дихлорциклопропановыми группами в 1,2- и 1,4-звеньях полимера с изменением температуры изменяется в меньшей степени, чем вязкость производных **1,2-СПБ**, содержащих незамещённые циклопропановые как в 1,2- и 1,4-звеньях, так и лишь в 1,2-звеньях полимерной цепи, или метоксикарбонилзамещённые циклопропановые фрагменты в 1,2- и 1,4-звеньях цепи полимера, т.е. расплавы этих полимеров оказывают

меньшее сопротивление сдвигу по сравнению с другими циклопропансодержащими производными 1,2-СПБ.

Экспериментально найденная энергия активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$ исходного полидиена оказалась:

- в 1,3 раза ниже по сравнению с $E_{\text{акт}}$ вязкого течения производных **1,2-СПБ¹**, содержащих незамещённые циклопропановые группы как только в 1,2-звеньях, так и в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи;
- в 1,6 раза ниже по сравнению с $E_{\text{акт}}$ вязкого течения производных **1,2-СПБ¹**, содержащих метоксикарбонилзамещённые циклопропановые фрагменты в 1,2- и 1,4-звеньях цепи полимера;
- в 1,2-1,5 раза выше по сравнению с $E_{\text{акт}}$ вязкого течения производных **1,2-СПБ¹** с *гем*-дихлорциклопропановыми группами в 1,2- и 1,4-звеньях цепи полимера.

Полимерные цепи производных 1,2-СПБ, содержащие в составе макромолекул циклопропановые или метоксикарбонилзамещённые циклопропановые фрагменты являются кинетически относительно более жёсткими, чем полимерная цепь исходного полидиена. Как следствие $E_{\text{акт}}$ вязкого течения этих полимеров заметно выше по сравнению с $E_{\text{акт}}$ 1,2-СПБ.

Таким образом циклопропансодержащие производные 1,2-СПБ являются термопластичными полимерными продуктами. Однако их технологические свойства существенно зависят от химической природы циклопропановых группировок, их расположения и содержания в макроцепях.

4.4. Влияние циклопропанирования на температуру стеклования производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Результаты изучения влияния степени модификации 1,2-СПБ на стеклование полимера методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствуют, что введение циклопропановых, метоксикарбонилзамещённых циклопропановых или *гем*-дихлорциклопропановых групп в состав макромолекул во всех случаях сопровождается повышением температуры стеклования T_g полидиена (рисунок 6).

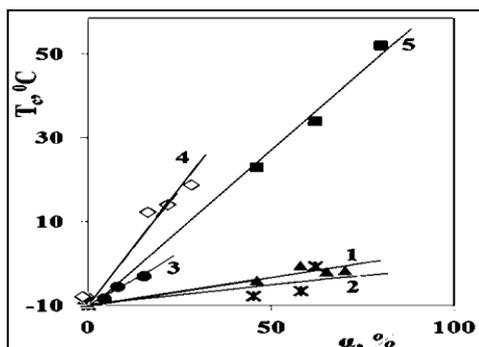


Рисунок 6 – Влияние степени модификации α **1,2-СПБ¹** (1, 3-5) и **1,2-СПБ²** (2) на температуру стеклования T_g полимера:

- 1 – циклопропанированный в 1,2-звеньях **1,2-СПБ¹**,
- 2 – циклопропанированный в 1,2-звеньях **1,2-СПБ²**,
- 3 – циклопропанированный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹**,
- 4 – метоксикарбонилзамещённый циклопропанированный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹**,
- 5 – дихлорциклопропанированный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹**

Температура T_g повышается от $-10,2^\circ\text{C}$ для исходного **1,2-СПБ¹** до: $-1,6^\circ\text{C}$ – для модифицированного **1,2-СПБ¹**, содержащего незамещённые циклопропановые группы исключительно в 1,2-звеньях полимерной цепи ($\alpha = 70\%$) и $-2,9^\circ\text{C}$ – для модифицированного **1,2-СПБ¹**, содержащего циклопропановые группы в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи ($\alpha = 15\%$); до 52°C – для дихлорциклопропанированного

1,2-СПБ¹ ($\alpha = 80\%$) и 19°C – для метоксикарбонилзамещённого циклопропанованного **1,2-СПБ¹**, содержащих циклопропансодержащие группы в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи ($\alpha = 28\%$) (рисунок 6).

Аналогичная закономерность наблюдается и для **1,2-СПБ²** – температура стеклования повышается от $-9,9^{\circ}\text{C}$ для исходного полимера до $-0,5^{\circ}\text{C}$ – для циклопропанованного **1,2-СПБ²**, содержащего незамещённые циклопропановые группы только в 1,2-звеньях полимерной цепи, синтезированного путём циклопропанования **1,2-СПБ²** диазометаном, генерируемым *in situ*, в присутствии хлорида палладия ($\alpha = 62\%$) (рисунок 6).

Для циклопропансодержащих производных **1,2-СПБ¹** с полярными заместителями в цикле – атомами хлора или сложноэфирными группами в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи, наблюдается повышение T_c по сравнению с исходным **1,2-СПБ¹** на 62°C и 29°C , соответственно. Повышение T_c полимеров, по-видимому, происходит за счёт усиления межмолекулярного взаимодействия при введении в состав макромолекул циклопропансодержащих группировок с полярными заместителями в цикле (рисунок 6).

Циклопропансодержащие производные 1,2-СПБ, содержащие незамещённые циклопропановые группы как в 1,2- +1,4-звеньях, так и только в 1,2-звеньях полимерной цепи, по-видимому, являются менее полярными полимерами и как следствие макромолекулы обладают более высокой кинетической гибкостью, чем дихлорциклопропановые и метоксикарбонилзамещённые циклопропановые производные 1,2-СПБ, поэтому для первых модификатов характерно относительно небольшое повышение температуры стеклования (на $8-9^{\circ}\text{C}$).

Количественно оценить изменение температуры стеклования полимера, вызванное введением в полимерную цепь циклопропановых фрагментов различной природы, возможно по величине параметра γ согласно:

$$\gamma = (T_c - T_{c,0}) / \alpha$$

где: T_c – температура стеклования модифицированного 1,2-СПБ;

$T_{c,0}$ – температура стеклования исходного 1,2-СПБ;

α – степень циклопропанования 1,2-СПБ.

Установлено, что введение незамещённых циклопропановых фрагментов в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи 1,2-СПБ, оказывает большее влияние на температуру стеклования полимера (в ~ 3 раза), чем только в 1,2-звеньях цепей полимера. Тогда как присутствие метоксикарбонилзамещённых циклопропановых фрагментов в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи 1,2-СПБ оказывает заметно большее влияние на T_c полимера (примерно в 2-9 раза), чем *гем*-дихлорциклопропановые или незамещённые циклопропановые группировки.

Таким образом модификация 1,2-СПБ, в результате которой в состав макромолекул 1,2-полидиена вводятся циклопропановые фрагменты как в 1,2- и 1,4-звеньях, так и только в 1,2-звеньях полимера, а также циклопропановые группировки с полярными заместителями в цикле – с атомами хлора или сложноэфирными группировками, в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи, приводит к повышению температуры стеклования полимера. По степени влияния циклопропансодержащих заместителей на T_c модифицированного полимера, синтезированные полимерные продукты образуют следующий ряд:

метоксикарбонилзамещённый циклопропанованный 1,2-СПБ (в 1,2- +1,4-звеньях полимера) > дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ (в 1,2- +1,4-звеньях полимера) > циклопропанованный 1,2-СПБ (в 1,2-+1,4-звеньях полимера) > циклопропанованный 1,2-СПБ (в 1,2-звеньях полимера).

4.5. Термостабильность циклопропановых производных синдиотактического 1,2-полибутадиена

Важным параметром, характеризующим устойчивость полимера к деструкции в условиях переработки и эксплуатации, является его термическая (термоокислительная) стабильность.

Изучение термодеструкции производных **1,2-СПБ¹**, содержащих незамещённые циклопропановые фрагменты в 1,2-звеньях полимерной цепи, методом термогравиметрии (ТГА) показало, что термоокислительная стабильность модификатов ниже термоокислительной устойчивости исходного полидиена. Температура начала разложения полимера T_n и температура T_1 , характеризующая снижение массы полимера при его термоокислительной экспозиции на 1% от первоначального значения, циклопропанованного **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 58\%$) понижается на 74 и 90⁰С, соответственно, по сравнению с исходным полидиеном. Величина параметра Δm_{400} , соответствующая изменению массы полимера при его нагревании до 400⁰С, увеличивается от 1,2% для исходного **1,2-СПБ¹** до 7,3% для циклопропанованного ($\alpha = 58\%$) полидиена.

Установлено, что термоокислительная (в атм. воздуха) стабильность циклопропанованного **1,2-СПБ¹** существенно ниже, чем его термическая (в инертной атм.) стабильность. Так температуры T_n и T_1 для циклопропанованного **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 58\%$) при термоокислительной деструкции на 44 и 34⁰С, соответственно, ниже, а изменение массы Δm_{400} в ~1,5 раза выше, чем при термической (в среде азота) деструкции модифицированного полимера.

Производные 1,2-СПБ, содержащие метоксикарбонилзамещённые циклопропановые группы в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи, характеризуются более низкой термоокислительной устойчивостью, чем исходный полимер: температура T_n производных **1,2-СПБ¹** на 128⁰С ниже (степень метоксикарбонилциклопропанованвания 28%), чем исходного полимера (рисунок 7, прямая 4).

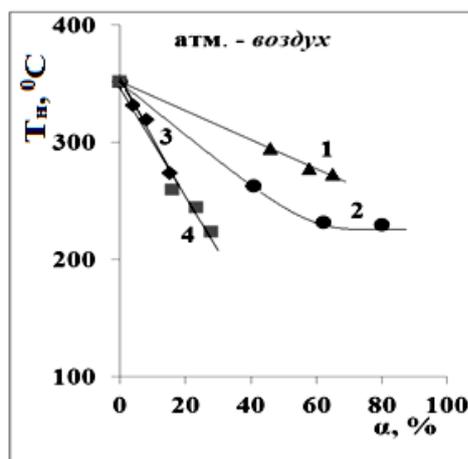


Рисунок 7 – Влияние модификации **1,2-СПБ¹** на температуру начала термоокислительной деструкции полимера T_n , ⁰С:

- 1 – циклопропанованный в 1,2-звеньях **1,2-СПБ¹**,
- 2 – дихлорциклопропанованный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹**,
- 3 – циклопропанованный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹**,
- 4 – метоксикарбонилзамещённый циклопропанованный в 1,2- и 1,4-звеньях **1,2-СПБ¹**

В случае дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ повышение степени дихлорциклопропанованвания вызывает закономерное понижение температуры начала разложения полимера. Так для **1,2-СПБ¹** со степенью модификации 80% температура начала деструкции полимера на 22⁰С ниже, чем исходного 1,2-полидиена (рисунок 7, кривая 2). Более низкая термоокислительная стабильность дихлорциклопропаносодержащих производных 1,2-СПБ, по сравнению с исходным 1,2-полидиеном, связана в первую

очередь с процессами дегидрохлорирования макромолекул модифицированного полимера. Это обусловлено тем, что соседний с атомом хлора третичный углерод циклопропановой группировки содержит подвижный атом водорода, что как следствие способствует легкому отщеплению HCl.

Таким образом по термоокислительной устойчивости (по показателю «Температура начала разложения полимера» T_n) циклопропансодержащие производные 1,2-СПБ образуют следующий ряд:

1,2-СПБ > циклопропанированный 1,2-СПБ (в 1,2-звенья) > дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ (в 1,2- + 1,4-звенья) > циклопропанированный 1,2-СПБ (в 1,2- + 1,4-звенья) > метоксикарбонилзамещённый циклопропанированный 1,2-СПБ (в 1,2- + 1,4-звенья).

По методу Ozawa [Ozawa T. A New method of analyzing thermogravimetric data. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. N 11. P.1881-1886] определена эффективная энергия активации E процессов термодеструкции циклопропанированного в 1,2-звенья 1,2-СПБ как в инертной, так и в окислительной атмосфере. Установлено, что введение незамещённых циклопропановых групп в 1,2-звенья **1,2-СПБ¹** ($\alpha = 58\%$), наряду с уменьшением величины параметров T_n и T_1 , происходит снижение эффективной энергии активации термоокислительной деструкции в $\sim 2,3$ раза по сравнению с E для исходного **1,2-СПБ¹**. Эффективная энергия активации термического (в инертной среде) распада немодифицированного **1,2-СПБ¹** в $\sim 1,5$ раза выше, чем E процесса термодеструкции циклопропанированного 1,2-полидиена.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о существенном влиянии кислорода на процессы термодеструкции циклопропанированного 1,2-СПБ, что следует учитывать при переработке и эксплуатации полимерных материалов и изделий на его основе.

Интенсивная термодеструкция синдиотактического 1,2-СПБ и его циклопропановых производных как в инертной, так и в окислительной атмосфере, происходящая при температурах выше 400°C , обусловлена в основном термическим распадом C-C связей в макроцепях с образованием летучих продуктов. Как следствие при термической и термоокислительной деструкции значения Δm_{400} различаются не столь существенно, чем значения параметров T_n и T_1 .

Термоокислительная деструкция циклопропанированного в 1,2-звенья 1,2-СПБ сопровождается существенным экзотермическим эффектом (рисунок 8).

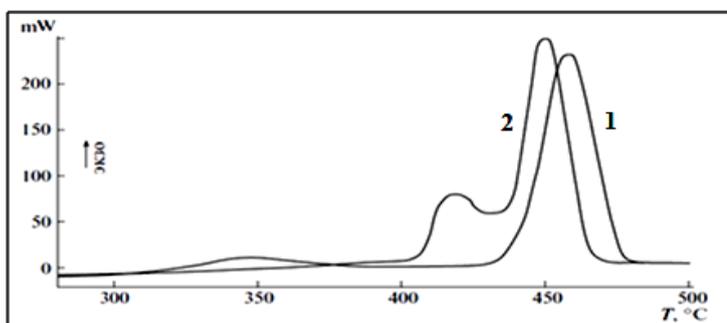


Рисунок 8 – Термограмма ДСК **1,2-СПБ¹** (1) и циклопропанированного в 1,2-звенья **1,2-СПБ¹** (2)

Согласно результатам ДСК суммарная величина теплового эффекта ΔH , наблюдаемая при термоокислительной экспозиции производных 1,2-СПБ, содержащих циклопропановые группы исключительно в 1,2-звеньях полимера, при температурах выше T_n существенно возрастает с увеличением степени модификации полимера – тепловой эффект растёт пропорционально содержанию циклопропановых групп в макромолекулах. Так для модифицированного в 1,2-звенья 1,2-СПБ величина ΔH почти в 4,5 раза больше (при степени циклопропанирования 67%), чем для исходного полидиена – 2,25 и 10 кДж/г, соответственно. Как следствие такой 1,2-полидиен обладает существенно более высокой

энергоёмкостью, чем исходный полимер. Повышенная энергонасыщенность циклопропанованного 1,2-СПБ является характерной особенностью данного полимерного продукта. Следует отметить, что химические соединения подобной природы представляют интерес с точки зрения их использования при разработке компонентов энергоёмких материалов.

4.6. Адгезионные свойства дихлорциклопропанованного синдиотактического 1,2-полибутадиена

Изучена возможность использования *гем*-дихлорциклопропансодержащих производных 1,2-СПБ в производстве липких ПВХ-плёнок, предназначенных для изоляции магистральных газо- и нефтепродуктопроводов. В качестве базовой была использована промышленная клеевая композиция состава: смола поливинилхлоридная хлорированная марки ПСХ-ЛС; пластификаторы ди(2-этилгексил)фталат и хлорпарафин-470 в соотношении 4,5 : 1; канифоль (6 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ). В композицию дополнительно вводился *гем*-дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ.

Введение в клеевую композицию *гем*-дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ приводит к заметному увеличению параметра *A*, характеризующего адгезию ПВХ-плёнки к стали, причём существенное усиление адгезии (увеличение *A* в ~1,5 раза) достигается при относительно небольшом содержании (2-4 масс.ч.) дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ в клеевой композиции (рисунок 9).

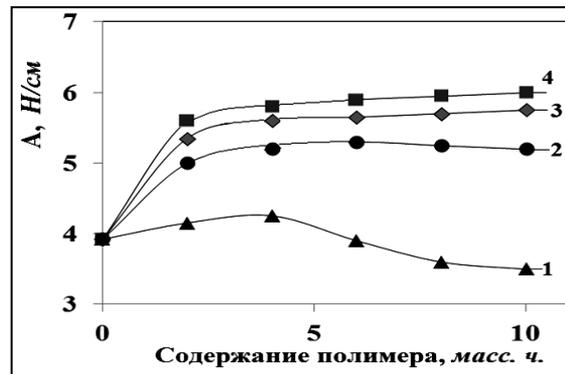


Рисунок 9 – Зависимость адгезии *A* липкой ПВХ-плёнки к стали от содержания модифицированного 1,2-СПБ¹ в клеевой композиции на основе хлорированного ПВХ. Содержание хлора в модифицированном полидиене, %: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 24, 4 – 36

Следует отметить, что при одинаковом содержании дихлорциклопропанованного 1,2-СПБ в клеевой композиции увеличение содержания хлора в модифицированном 1,2-полидиене приводит к возрастанию адгезии липкой ПВХ-плёнки к стали (рисунок 9).

Обращает внимание, что введение в состав клеевой композиции немодифицированного 1,2-СПБ, напротив, уменьшает адгезию ПВХ-плёнки к металлу (рисунок 9, кривая 1). Наиболее высокой адгезией характеризуется клеевая композиция, содержащая дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ с содержанием хлора 36%, использование которого позволяет увеличить в ~1,5 раза адгезию ПВХ-плёнки к стали.

Таким образом клеевые композиции на основе хлорированного ПВХ, содержащие в своем составе дихлорциклопропанованный 1,2-СПБ, характеризуются высокой адгезией к стали и могут быть рекомендованы для использования в производстве липкой ПВХ-плёнки (ленты) для изоляции магистральных трубопроводов.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность химической модификации синдиотактического и атактического 1,2-полибутадиена путём циклопропанирования полидиена:

- диазосоединениями в присутствии металлокомплексных катализаторов – ацетата палладия (II), ацетилацетоната палладия (II), хлорида палладия (II), комплекса трифлата меди (I) и 0,5 бензола, трифлата меди (II) и ацетата родия (II);
- дихлоркарбеном с использованием катализаторов межфазного переноса – диметилбензил(C_{10} - C_{18} алкил)аммонийхлорида и триэтилбензиламмонийхлорида.

В зависимости от природы циклопропанирующего агента и используемого катализатора при модификации 1,2-полибутадиенов образуются полимерные производные, содержащие в макроцепях:

- незамещённые циклопропановые группы как исключительно в 1,2-звеньях, так и в 1,2- и 1,4-звеньях полимера; последнее является следствием присутствия в макромолекулах полидиена не только звеньев 1,2-полимеризации, но и некоторого количества последовательностей 1,4-присоединения мономера;
- метоксикарбонилзамещённые циклопропановые или *gem*-дихлорциклопропановые фрагменты в 1,2- и 1,4-звеньях полимерной цепи.

2. При каталитическом циклопропанировании синдиотактического 1,2-полибутадиена диазометаном наиболее активными в ряду изученных металлокомплексных катализаторов являются ацетилацетонат палладия и хлорид палладия (степень модификации до 70%). В присутствии таких катализаторов модификация диазометаном протекает региоселективно – исключительно по $>C=C<$ -связям звеньев 1,2-полимеризации диена, тогда как при модификации 1,2-полидиена метилдиазоацетатом наиболее высокую каталитическую активность проявляет тетраацетат родия - степень модификации достигала 40%.

3. Модификация 1,2-ПБ дихлоркарбеном в присутствии катализаторов межфазного переноса – диметилбензил(C_{10} - C_{18} -алкил)аммонийхлорида и триэтилбензиламмонийлорида протекает с образованием *gem*-дихлорциклопропановых производных полидиена.

4. Для синтезированных циклопропансодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена в зависимости от степени химической модификации наблюдается:

- снижение характеристической вязкости растворов модификатов в 1,1-2,3 раза;
- повышение температуры стеклования полимера на 7-62⁰С;
- снижение термической, термоокислительной стабильности полимера – температура начала разложения полимера уменьшается на 22-128⁰С;
- понижение текучести расплавов синтезированных полимеров в 1,2-12 раз.

5. Введение в состав клеевой композиции на основе хлорированной ПВХ-смолы *gem*-дихлорциклопропанированного 1,2-СПБ повышает в ~1,5 раза адгезию к стали клеевого материала, что позволяет использовать указанный хлорсодержащий полимерный продукт в производстве улучшенной липкой ПВХ-плёнки для изоляции магистральных газо- и нефтепродуктопроводов.

6. Синдиотактический 1,2-полибутадиен с незамещёнными циклопропановыми группами в составе макромолекул характеризуется высокой энергонасыщенностью. Это предопределяет возможность его использования при разработке компонентов энергоёмких материалов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях из перечня ВАК Минобрнауки России:

1. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., **Gazizova (Atnabaeva) E.R.**, Dokichev V.A., Sultanova R.M., Zaikov G.E., Abzaldinov Kh.S. Cyclopropane Derivatives of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 1. С. 56-60.

2. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Докичев В.А., **Атнабаева Э.Р.**, Володина В.П., Султанова Р.М. Полимерные продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие циклопропановые фрагменты // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. № 2. С. 319-323.

В изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Sciences и Scopus:

3. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Докичев В.А., Султанова Р.М., Муслухов Р.Р., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Производные синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие циклопропановые группы // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. Т. 56. № 6. С. 535-542.

4. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Свойства дихлорциклопропановых производных синдиотактического 1,2-полибутадиена // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 3. С. 468-474.

5. Glazyrin A.B., Abdullin M.I., **Atnabaeva E.R.**, Sultanova R.M., Volodina V.P., Dokichev V.A. Synthesis and characterization of new polymers containing cyclopropane groups // Polymer Bulletin. 2019. V. 76. N 7. P. 3643-3657.

Патенты:

6. Патент 2571431 РФ, МПК⁵¹ C08C 19/06 (2006.01) C08F 8/08 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01). Циклопропанованные полимеры и способ их получения. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Докичев В.А., Султанова Р.М., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет». № 2014138767/04; заявл. 21.11.2014; опубл. 20.12.2015.

7. Патент 2631504 РФ, МПК⁵¹ C08C 19/06 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01). Способ получения полимерных продуктов, содержащие циклопропановые группы. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Докичев В.А., Султанова Р.М., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет». № 2016107276/04; заявл. 29.02.2016; опубл. 25.09.2017.

8. Патент 2670981 РФ, МПК⁵¹ C08C 19/06 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01). Полимерные продукты, содержащие циклопропановые группы. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.**, Султанова Р.М., Докичев В.А. Заявитель ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет». Патентообладатели ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и Федеральное государственное бюджетное научное учреждение УФИЦ РАН. № 2017132052/04; заявл. 12.09.2017; опубл. 29.10.2018.

Статьи в журналах и сборниках трудов, тезисы конференций:

9. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., **Gazizova (Atnabaeva) E.R.**, Dokichev V.A., Sultanova R.M., Zaikov G.E. Cyclopropane Derivatives of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene // Journal of Nature Science and Sustainable Technology. 2015. V 9. N 2. P. 330-339.

10. Абдуллин М.И., **Атнабаева Э.Р.**, Султанова Р.М. Получение и свойства циклопропансодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 2. С. 96-99.

11. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Бикташев И.А., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Клеевые композиции, содержащие дихлорциклопропанованный 1,2-полибутадиен // VII Всероссийская научно-техническая конференция «Инновационные технологии в области химии и биотехнологии». Уфа. 2012. С. 210.

12. **Gasisova (Atnabaeva) E.R.**, Akmalov T.R. Die Struktur und die Eigenschaften der Produkte der katalytischen Cyclopropanierung des syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens durch die Diazo-Verbindungen // VI International Research and Practice Conference: "European Science and Technology". Munich, Germany. 2013. P. 78-80.

13. Глазырин А.Б., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Структура и свойства продуктов каталитического циклопропанирования синдиотактического 1,2-полибутадиена диазосоединениями // XII международная заочная научно-практическая конференция «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии». Москва. 2013. С. 62-65.

14. Глазырин А.Б., Султанова Р.М., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Производные синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащие циклопропановые группы // Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа. 2013. С. 31-32.

15. Глазырин А.Б., Султанова Р.М., Докичев В.А., **Газизова (Атнабаева) Э.Р.** Модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена циклопропановыми группами // II Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа. 2014. С. 20-21.

16. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Султанова Р.М., **Атнабаева Э.Р.**, Бусалкина С.В. Новые полимерные продукты, содержащие циклопропановые группы // III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». Уфа. 2015. С. 40-41.

17. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Султанова Р.М., **Атнабаева Э.Р.**, Бусалкина С.В. Синтез и свойства полимеров, содержащих незамещенные циклопропановые группы // Всероссийская научная конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения первого ректора БашГУ Ш.Х. Чанбарисова «Создание и модернизация технологий, материалов и аппаратов для инновационного развития экономики». Уфа. 2015. С. 5-6.

18. **Атнабаева Э.Р.**, Абдуллин М.И. Синтез полимерных продуктов на основе 1,2-полибутадиена, содержащих циклопропановые фрагменты // XIII Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». Уфа. 2019. С. 12-13.

19. **Атнабаева Э.Р.**, Абдуллин М.И. Реологические свойства расплавов циклопропансодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена // XIV Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». Уфа. 2020. С. 9-10.

20. **Атнабаева Э.Р.**, Абдуллин М.И. Свойства модификатов синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащих циклопропановые фрагменты // II Всероссийская молодёжная научно-практическая конференция, посвящённая 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН «Вершины науки – покорять молодым!». Уфа. 2021. С. 170-171.

Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук, профессору В.А. Докичеву, доктору химических наук Р.М. Султановой, кандидату химических наук В.П. Володиной, кандидату технических наук, доценту А.Б. Глазырину за помощь и научные консультации, оказанные в процессе выполнения диссертационной работы.

