

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра _____ Химическая технология и ресурсосбережение _____
(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка способа получения галогенсодержащих полимеров на основе
бутадиен-стирольных и бутадиеновых каучуков

Студент

Г.Э. Лисник

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
Руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание

Введение.....	Ошибка! Закладка не определена.
1 Методы получения галогенированных соединений.....	7
1.1 Современные антипирены.....	7
1.2 Бромированные соединения.....	14
1.3 Хлорированные соединения.....	24
1.4 Дегидробромированные соединения	41
1.5 Дегидрохлорированные соединения	43
2 Экспериментальная часть.....	49
2.1 Исходные вещества.....	49
2.2 Бромирование каучука и определение подходящего растворителя	50
2.3 Хлорирование каучука.....	50
2.4 Дегидрогалогенирование галогенированного каучука	51
2.4.1 Проведение реакции со спиртовым раствором гидроксида калия .	51
2.4.2 Проведение реакции с триэтиламином.....	51
2.5 Проверка пламегасительной способности полученных полимеров	51
2.6 Определение массовой доли галогена в каучуке по методу Шёнигера	52
2.7 Рентгенофлуоресцентный анализ полученного полимера	52
2.8 ИК-анализ синтезируемого полимера.....	53
3 Результаты и их обсуждение.....	55
3.1 Бромирование	55
3.2 Хлорирование	58
3.3 Установление структуры полученного полимера по данным ИК- спектра.....	59
3.4 Рентгенофлуоресцентный анализ	62
3.5 Результаты определение массовой доли галогена в каучуке по методу Шёнигера.....	62
3.6 Дегидрогалогенирование.....	63

3.7 Установление пламегасительной способности синтезированных полимеров	64
3.8 Разработка технологической схемы.....	64
3.8.1 Описание технологической схемы.....	65
3.9 Расчет материального баланса.....	66
Заключение	68
Список используемой литературы и используемых источников.....	69

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования заключается в создании новых высокомолекулярных пламегасящих добавок, имеющих ряд существенных преимуществ по сравнению с аналогичными низкомолекулярными антипиренами. Главными достоинствами полимерных антипиренов являются высокая эффективность и экологичность.

Антипирены — это химические вещества, которые наносятся на материалы для предотвращения начала или замедления роста огня. Они использовались во многих потребительских и промышленных товарах с 1970-х годов, чтобы уменьшить способность материалов воспламеняться.

Антипирены часто добавляют или наносят на следующие продукты:

- Предметы интерьера, такие как пена, обивка, матрасы, ковры, шторы и тканевые жалюзи.
- Электронику и электрические устройства, такие как компьютеры, ноутбуки, телефоны, телевизоры и бытовая техника, а также провода и кабели.
- Строительные и строительные материалы, включая электрические провода и кабели, и изоляционные материалы, такие как пенополистирол и полиуретановые изоляционные пены.
- Продукты, относящиеся к транспортным средствам, такие как сиденья, чехлы на сиденья и наполнители, бамперы, верхние отсеки и другие части автомобилей, самолетов и поездов.

Многие антипирены были удалены с рынка или больше не производятся. Однако, поскольку они не легко разлагаются, они могут подолгу оставаться в окружающей среде в течение многих лет. Они также могут со временем накапливаться в организмах людей и животных.

Объект исследования: реакция получения хлорированных и бромированных бутадиеновые полимеры и сополимеры.

Предмет исследования: хлорированные и бромированные полимеры и сополимеры бутадиена.

Цель исследования: разработка высокоэффективного метода синтеза пламегасящей добавки на основе бромированного и хлорированного сополимера бутадиена и α -метилстирола, а также гомополимера бутадиена (полибутадиена) и проведение реакции дегидрогалогенирования полученных галоген-полимеров.

Гипотеза исследования состоит в том, что синтезируемые галогенированные полимеры будут успешно использоваться в качестве пламегасящих добавок.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) определить оптимальные условия (температура, галогенирующий агент, растворитель) реакций бромирования и хлорирования;
- 2) проанализировать строение полученных галогенированных полимеров;
- 3) определить процентное содержание галогенов в полученном полимере;
- 4) установить оптимальные условия (температура, дегидрогалогенирующий агент, растворитель) реакции дегидрогалогенирования.

Методы исследования: поиск и работа с литературными источниками по теме исследования. Проведена лабораторная работа с использованием современных методов синтеза и анализа исследуемых соединений.

Научная новизна исследования заключается в синтезе более экологичных пламегасителей. Разработан абсолютно новый эффективный способ хлорирования каучуков, содержащих диеновые звенья, с использованием доступных реагентов.

Практическая значимость исследования заключается в синтезе нового вида пламегасителей на основе высокомолекулярных соединений.

Проведен комплекс испытаний с подбором оптимального растворителя и условий реакции. При изучении реакции дегидрогалогенирования был использован широкий спектр реагентов.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в проведении работа по поиску и анализу литературных данных по теме исследования. Представленные в работе данные получены непосредственно автором диссертации, или совместно с соавтором опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие при проведении лабораторных экспериментов, анализировал полученные результаты, производил расчеты и подводил итоги проведённых работ.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования.

Основные результаты диссертационной работы докладывались в виде стендового доклада на II Всероссийской научно-практической конференции в области рационального природопользования и ресурсосбережения «Инновации и «зелёные технологии» (Тольятти, 2019). Со стендовым докладом был приглашен в Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на конкурс ИНЭОС Open Select.

На защиту выносятся:

1. Методики бромирования и хлорирования полимеров.
2. Методики дегидрогалогенирования хлорированных и бромированных полимеров.
3. Принципиальная технологическая схема производства хлорированных бутадиеновых каучуков.
4. Возможность использования полученных полимеров в качестве пламегасящих добавок.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, содержит 49 рисунков, 3 таблицы, список использованной литературы (46 источников). Основной текст работы изложен на 73 страницах.

1 Методы получения галогенированных соединений

1.1 Современные антипирены

Существуют сотни различных антипиренов. Их часто разбивают на категории по химической структуре и свойствам. В общем, антипирены группируются в зависимости от атома, который они содержат: бром, хлор, фосфор, азот, металлы или бор.

Бромированные антипирены содержат бром и являются наиболее распространенными антипиренами. Они используются во многих потребительских товарах, в том числе в электронике, мебели, строительных материалах и так далее. Наличие их в живых организмах связывают с эндокринными нарушениями, среди других последствий.

Полибромированные дифениловые эфиры химически не связываются с продуктами, к которым они добавляются (мебель, электроника и т. д.), поэтому они легко выделяются из этих продуктов и попадают в воздух и пыль. На рисунке 1 представлена химическая формула полибромированных дифениловых эфиров.

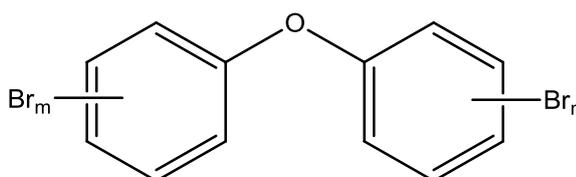


Рисунок 1 – Формула полибромированных дифениловых эфиров, используемых в качестве антипиренов

Тетрабромбисфенол А широко используется для изготовления компьютерных плат и электроники. Также он используется в некоторых текстильных изделиях и бумаге или в качестве добавки к другим

антипиренам. На рисунке 2 представлена химическая формула тетрабромбисфенола А.

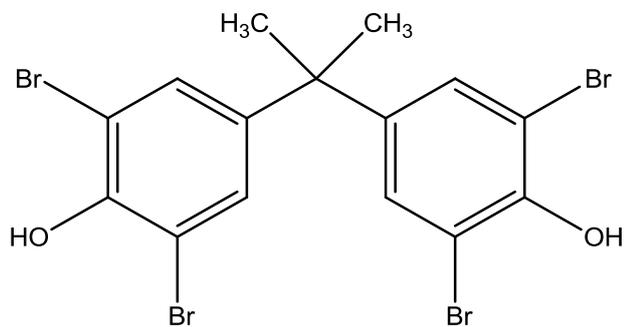
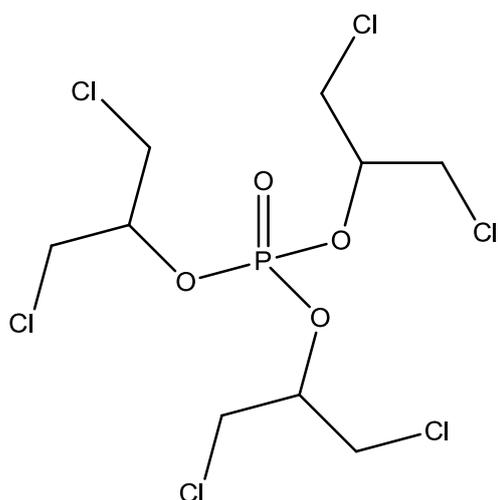
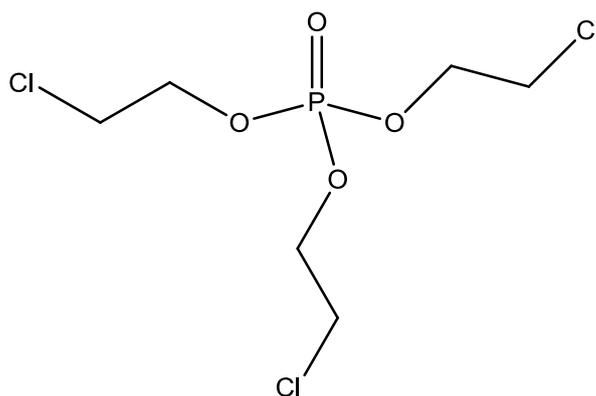


Рисунок 2 – Формула тетрабромбисфенола А, используемого в качестве антипирена

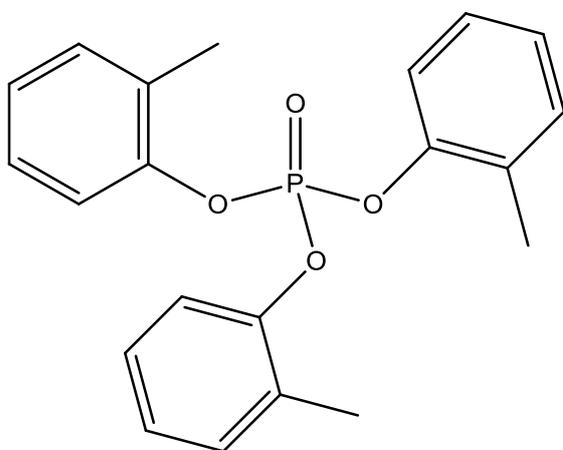
С постепенным прекращением использования полибромированных дифениловых эфиров в качестве замены были предложены фосфорорганические антипирены. При термической деструкции фосфорсодержащие антипирены превращаются в полифосфорную кислоту, которая в конденсированной фазе катализирует процессы дегидратации пиролизирующегося полимерного субстрата и приводит к его карбонизации. Однако некоторые соединения фосфора могут, подобно галогенам, действовать в газовой фазе по механизму радикального захвата. На рисунке 3 представлены химические формулы различных галогенсодержащих и безгалогенных фосфорорганических антипиренов.



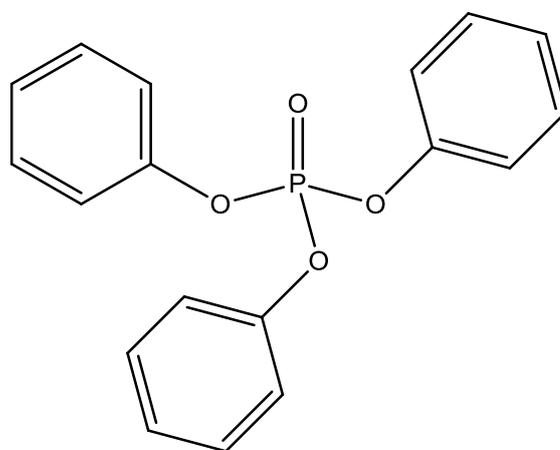
Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate



Tris (2-chloroethyl) phosphate



Tri-ortho-cresyl phosphate



Triphenyl phosphate

Рисунок 3 – Галогенсодержащие и безгалогенные фосфорорганические антипирены

Гексабромциклододекан - добавка, в основном используемая в строительных пенополистирольных материалах. Основным риском для человека является выщелачивание продуктов и попадание в пыль в помещениях. Незначительные количества гексабромциклододекана были также обнаружены в некоторых пищевых продуктах. На рисунке 4 представлена химическая формула гексабромциклододекана.

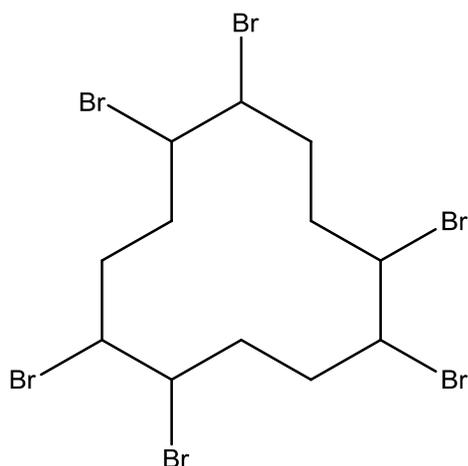


Рисунок 4 – Формула гексабромциклододекана, используемого в качестве антипирена

Национальный институт наук об окружающей среде в настоящий момент изучает влияние на здоровье новых альтернатив антипиренов, которые поступают на рынок. Национальная токсикологическая программа Национального института наук об окружающей среде получила много заявок на изучение антипиренов из-за отсутствия информации об их токсичности. Национальный институт наук об окружающей среде также заинтересован в проведении исследований и обмене новыми данными, которые помогут компаниям разработать более безопасные альтернативы существующим антипиренам.

Как мы уже рассказывали в нашей статье: в современной химической промышленности бромированные органические соединения находят широкое применение в качестве пламегасителей [1]-[3]. Пламегасящая полимерная композиция включает горючий полимер и смешанную с ним с бромированную пламегасящую добавку. Гексабромциклододекан – стандартно используемая пламегасящая добавка – с 2008 года находится в списке веществ с очень серьезным уровнем беспокойства из-за его повышенной токсичности [4]. На рисунке 5 представлены различные формы представления гексабромциклододекана.

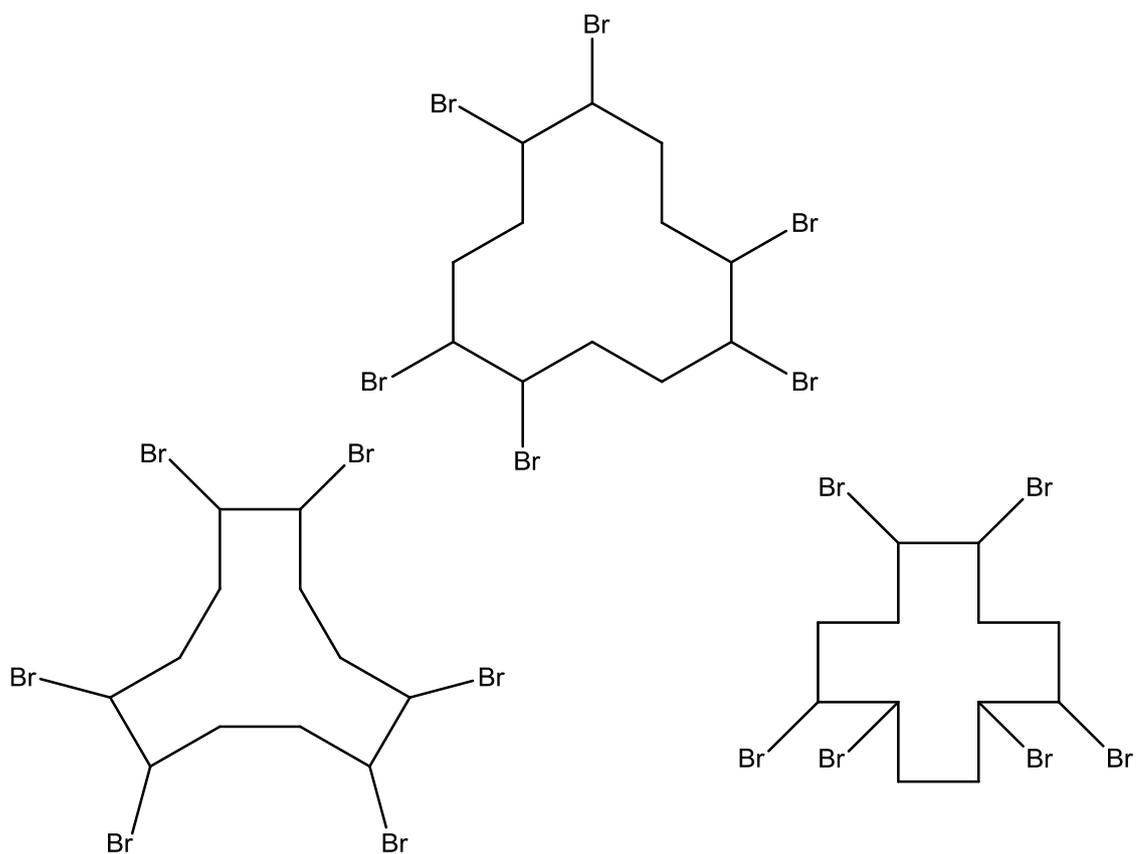


Рисунок 5 – Различные формы представления гексабромциклододекана

Поскольку гексабромциклододекан имеет 16 возможных стереоизомеров с различной биологической активностью, само вещество представляет собой сложную проблему для производства и регулирования. На рисунке 6 представлены структуры шести изомеров гексабромциклододекана.

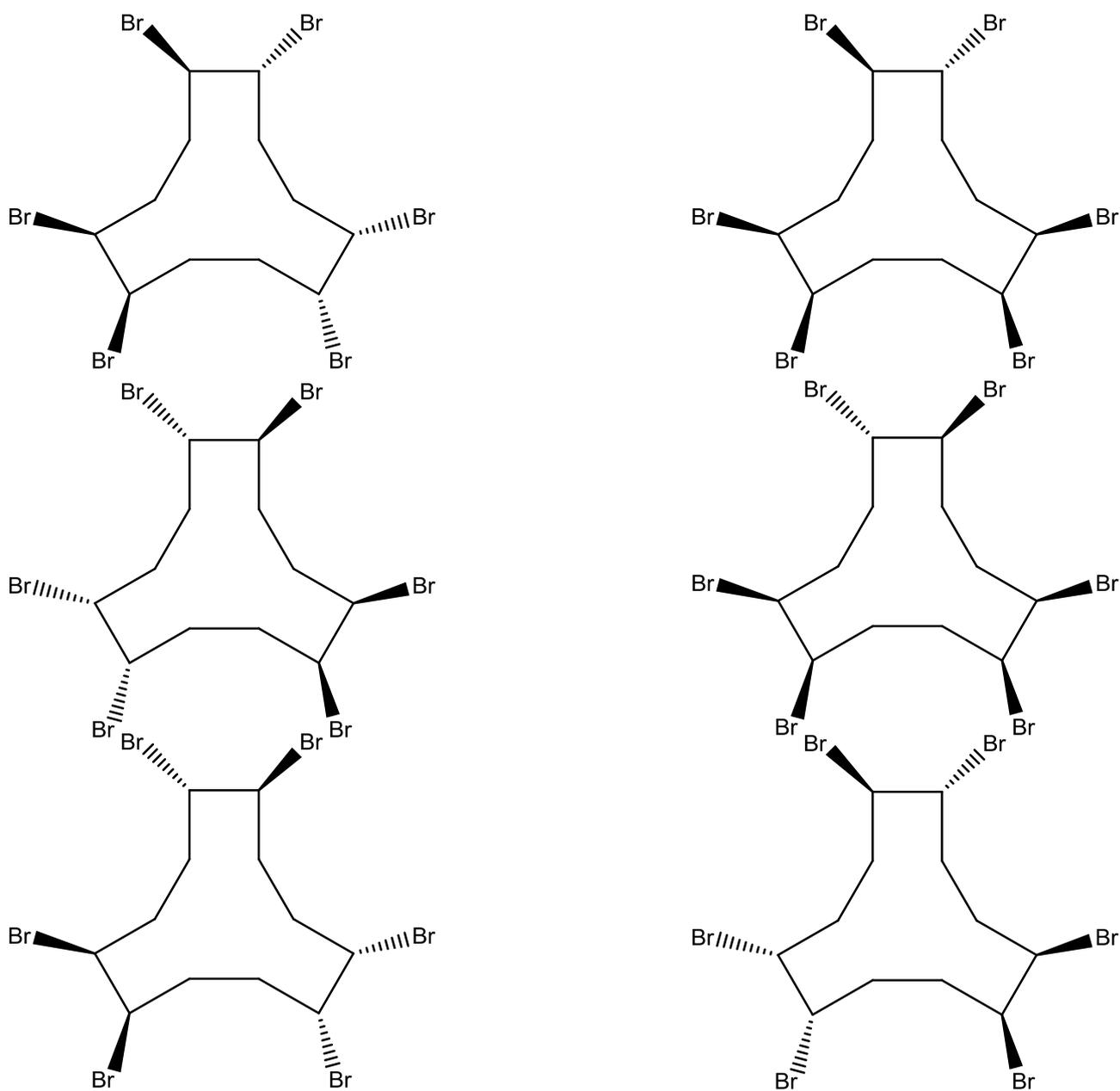


Рисунок 6 – Энантиомерные структуры шести (из 16 возможных) изомеров гексабромциклододекана, которые присутствуют в техническом продукте более чем на 1%

Помимо гексабромциклододекана также используются и другие антипирены, например ароматические. При разложении антипиренов, примеры которых приведены на рисунке 7, выделяется бром или бромистый водород.

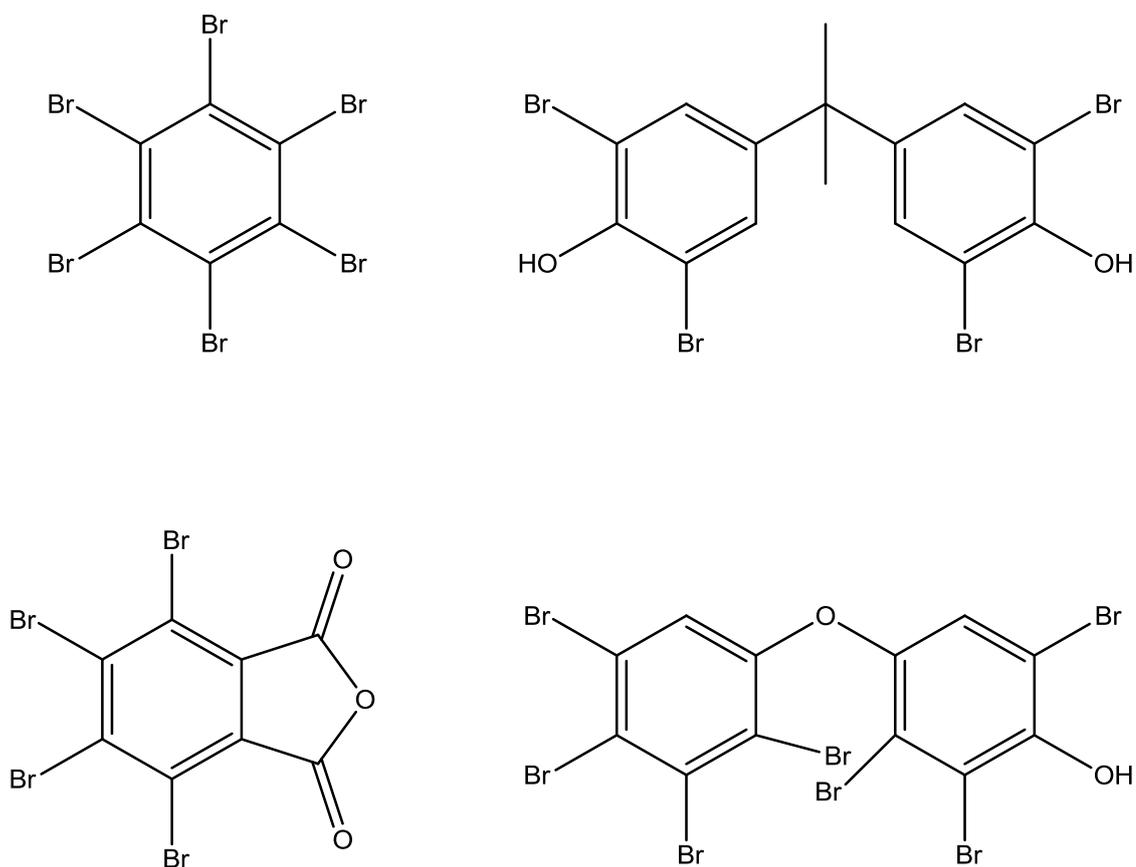


Рисунок 7 – Примеры ароматических бромированных антипиренов

В связи с этим происходит поиск заменителей гексабромциклододекана и других антипиренов в качестве пламегасящей добавки с меньшей токсичностью. Ключевыми критериями выбора заменителя являются огнестойкость, термическая стабильность, экологические характеристики, а также сложность и стоимость его производства. Новый класс антипиренов разрабатывают на основе галогенированных полимерных материалов, которые из-за больших размеров молекул обладают меньшей токсичностью, так как макромолекулы не способны проходить через клеточные мембраны живых организмов.

Принцип действия макромолекулярных антипиренов основан на поглощении молекулами HBr или HCl основных радикалов сгорания ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$) для эффективного прекращения процесса горения. Механизм действия бромсодержащих антипиренов представлен на рисунке 8.

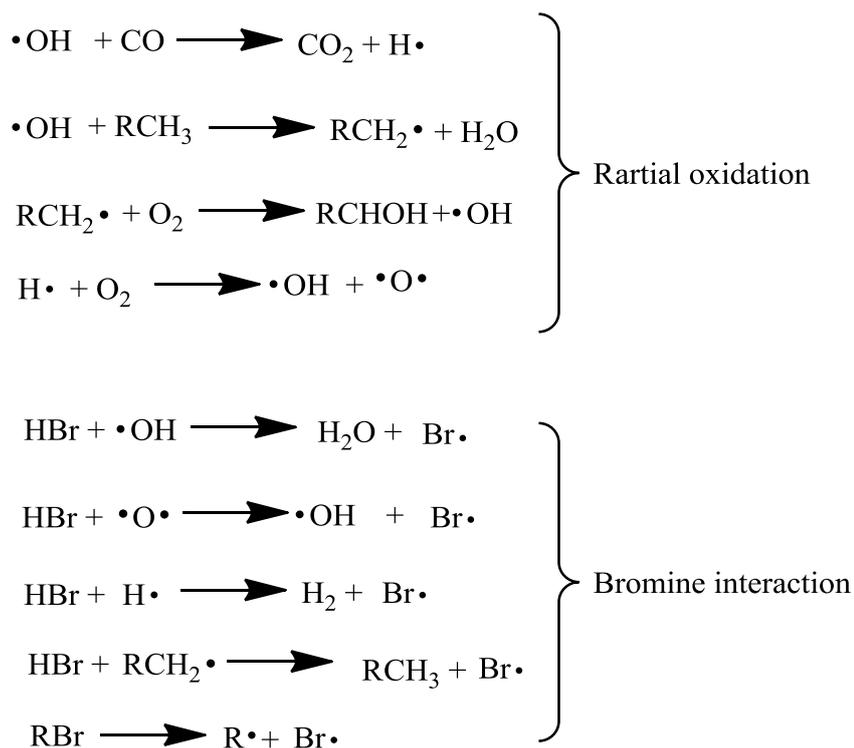


Рисунок 8 – Механизм действия бромсодержащих антипиренов

1.2 Бромированные соединения

Ранее в своей статье мы описывали, что в работах иностранных коллег показаны методики синтеза полимерных пламегасящих добавок на основе бромированных полиэфиров 1,4-дигидрокси-бут-2-ена и двухосновных карбоновых кислот, гомополимеров бутадиена [2, 5]. В качестве бромирующих агентов зарубежные химики использовали как свободный бром, так и мягкие и селективные бромирующие агенты: трибромид тетраметиламмония, трибромид фенилтриметиламмония, трибромид цетилтриметиламмония и трибромид тетрабутиламмония с целью избежания реакций бромирования, идущих по свободно-радикальному механизму [6]-[9]. На рисунке 9 представлена схема бромирования полиэфиров 1,4-дигидрокси-бут-2-ена и двухосновных карбоновых кислот свободным бромом.

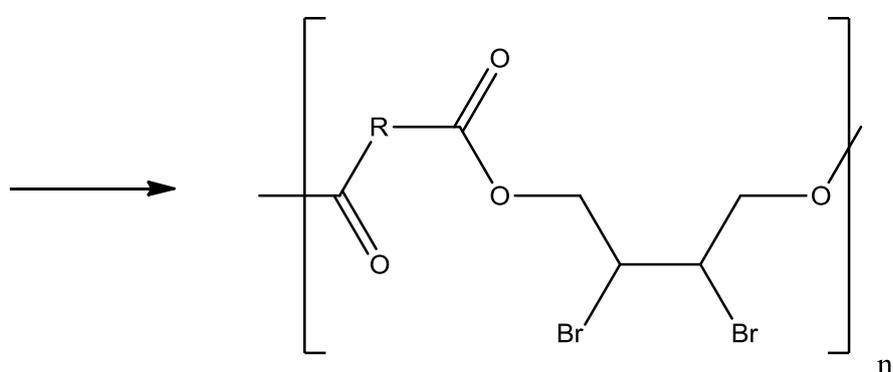
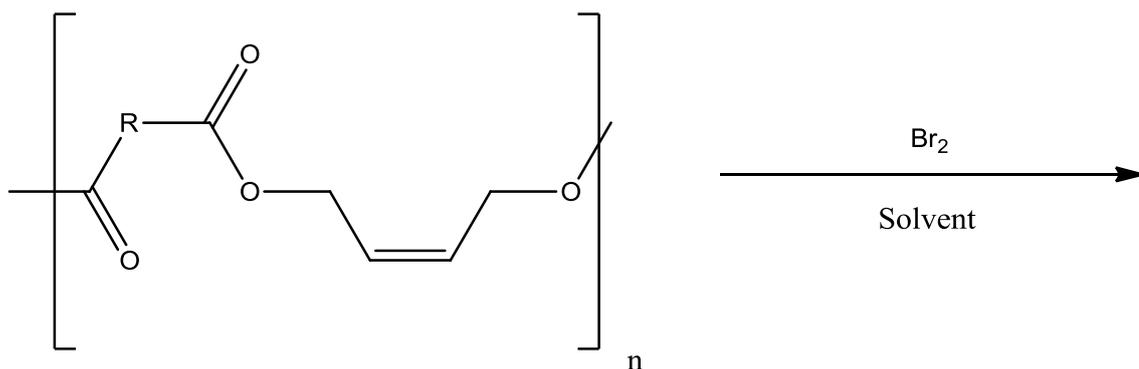


Рисунок 9 – Схема бромирования полиэфиров 1,4-дигидрокси-бут-2-ена и двухосновных карбоновых кислот свободным бромом

На рисунке 10 представлена схема бромирования гомополимеров бутадиена свободным бромом на примере бромирования 1,4-полибутадиенового звена.

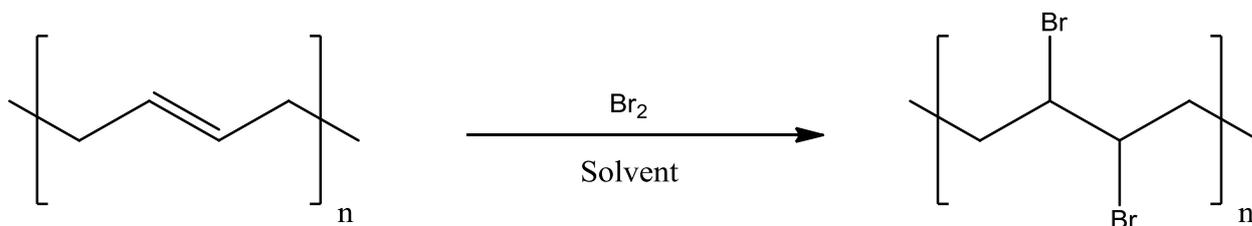


Рисунок 10 – Схема бромирования гомополимеров бутадиена свободным бромом на примере бромирования 1,4-полибутадиенового звена

На рисунке 11 представлена схема бромирования полибутадиена трибромидом тетраметиламмония.

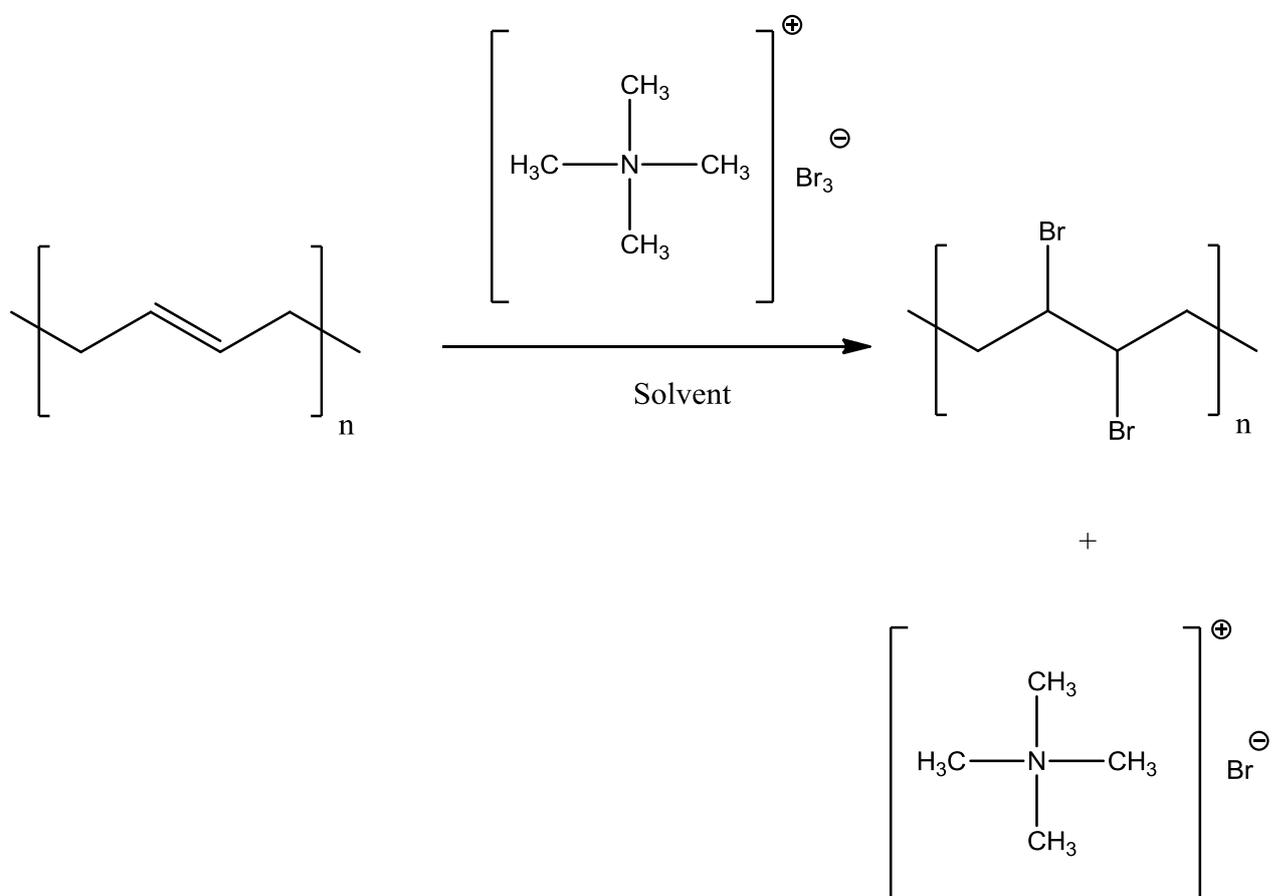


Рисунок 11 – Схема бромирования полибутадиена трибромидом тетраметиламмония

На рисунке 12 представлена схема бромирования полибутадиена трибромидом фенилтриметиламмония.

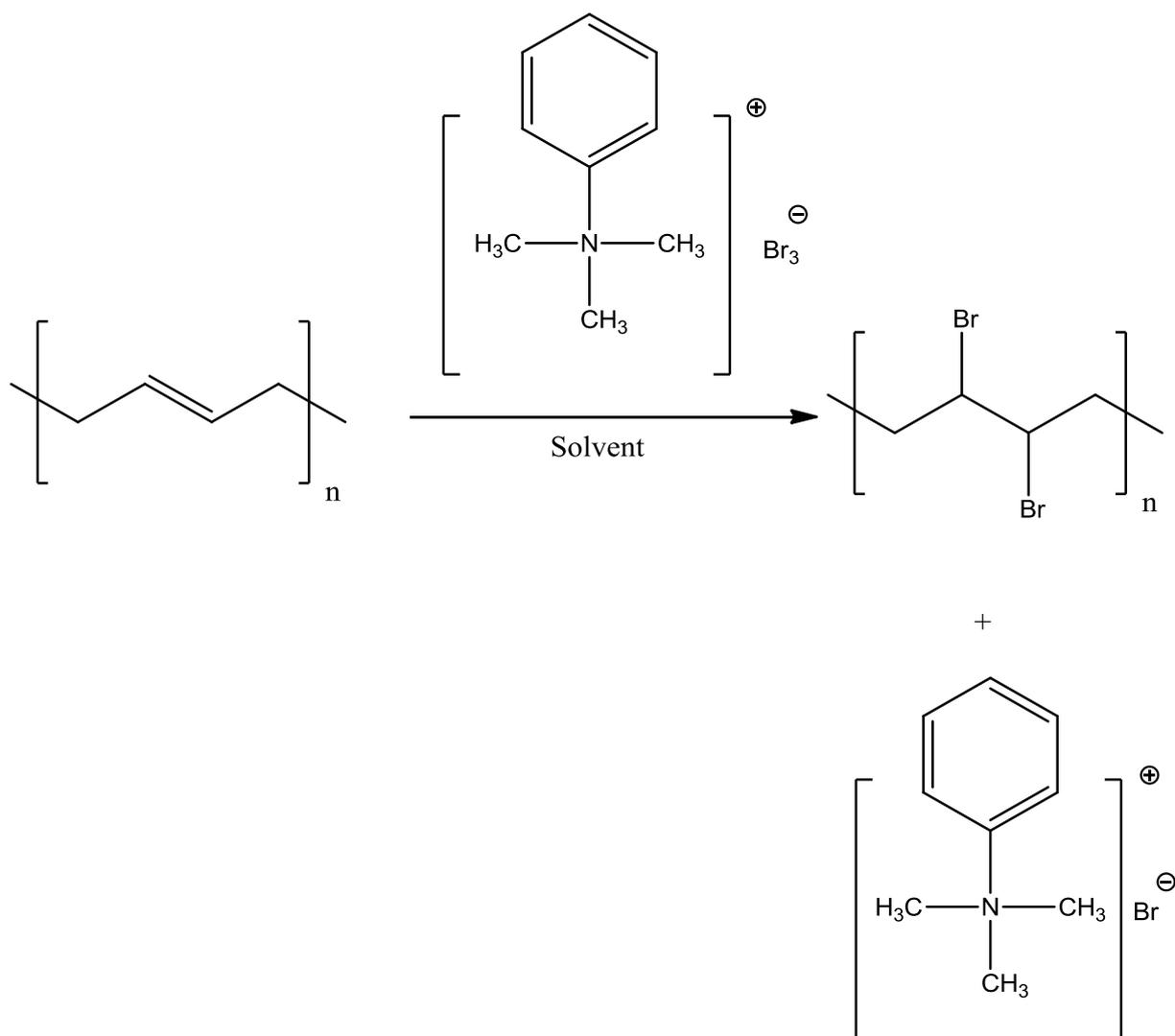


Рисунок 12 – Схема бромирования полибутадиена трибромидом фенилтриметиламмония

На рисунке 13 представлена схема бромирования полибутадиена трибромидом цетилтриметиламмония.

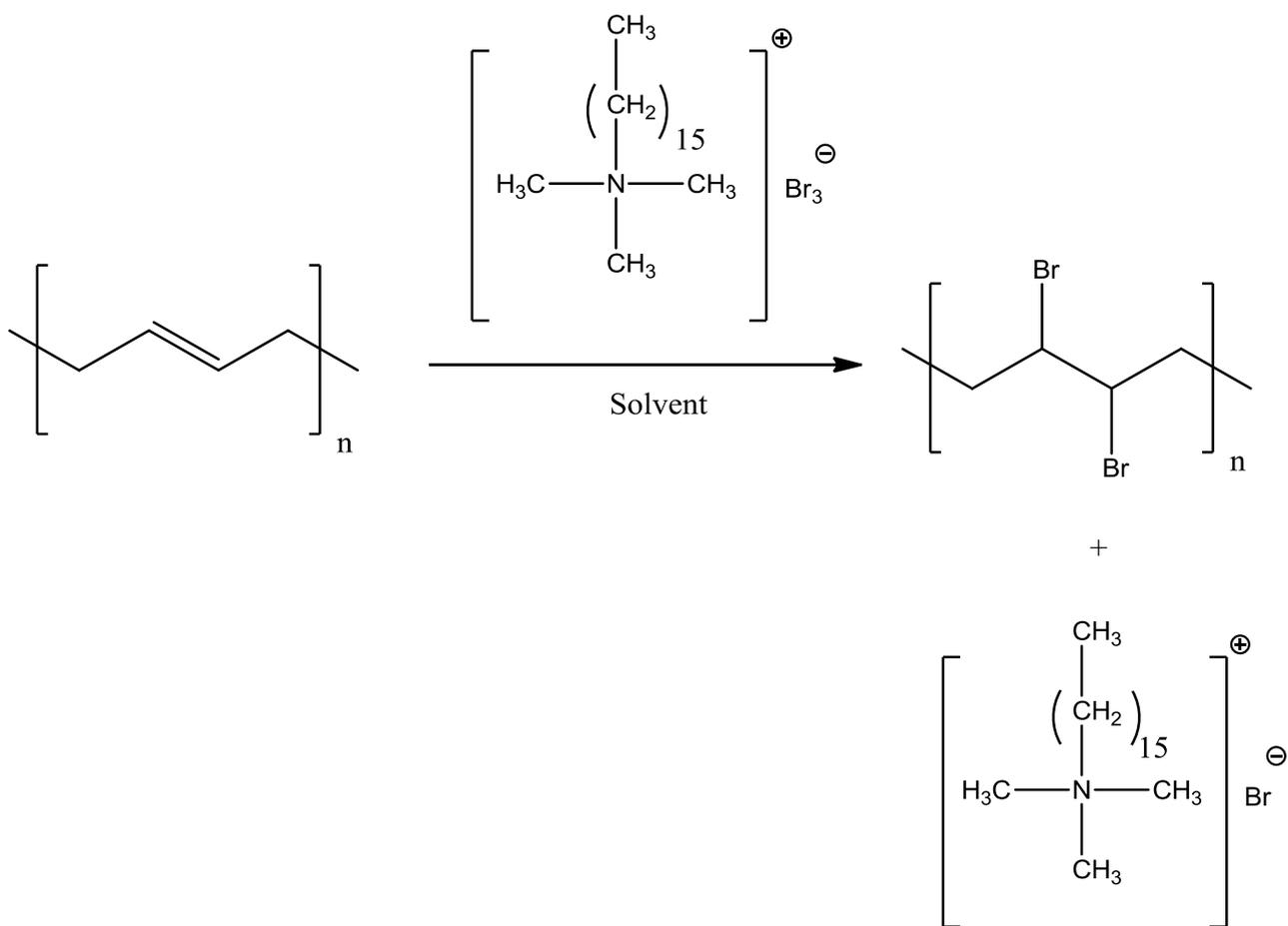


Рисунок 13 – Схема бромирования полибутадиена трибромидом цетилтриметиламмония

На рисунке 14 представлена схема бромирования полибутадиена трибромидом тетрабутиламмония.

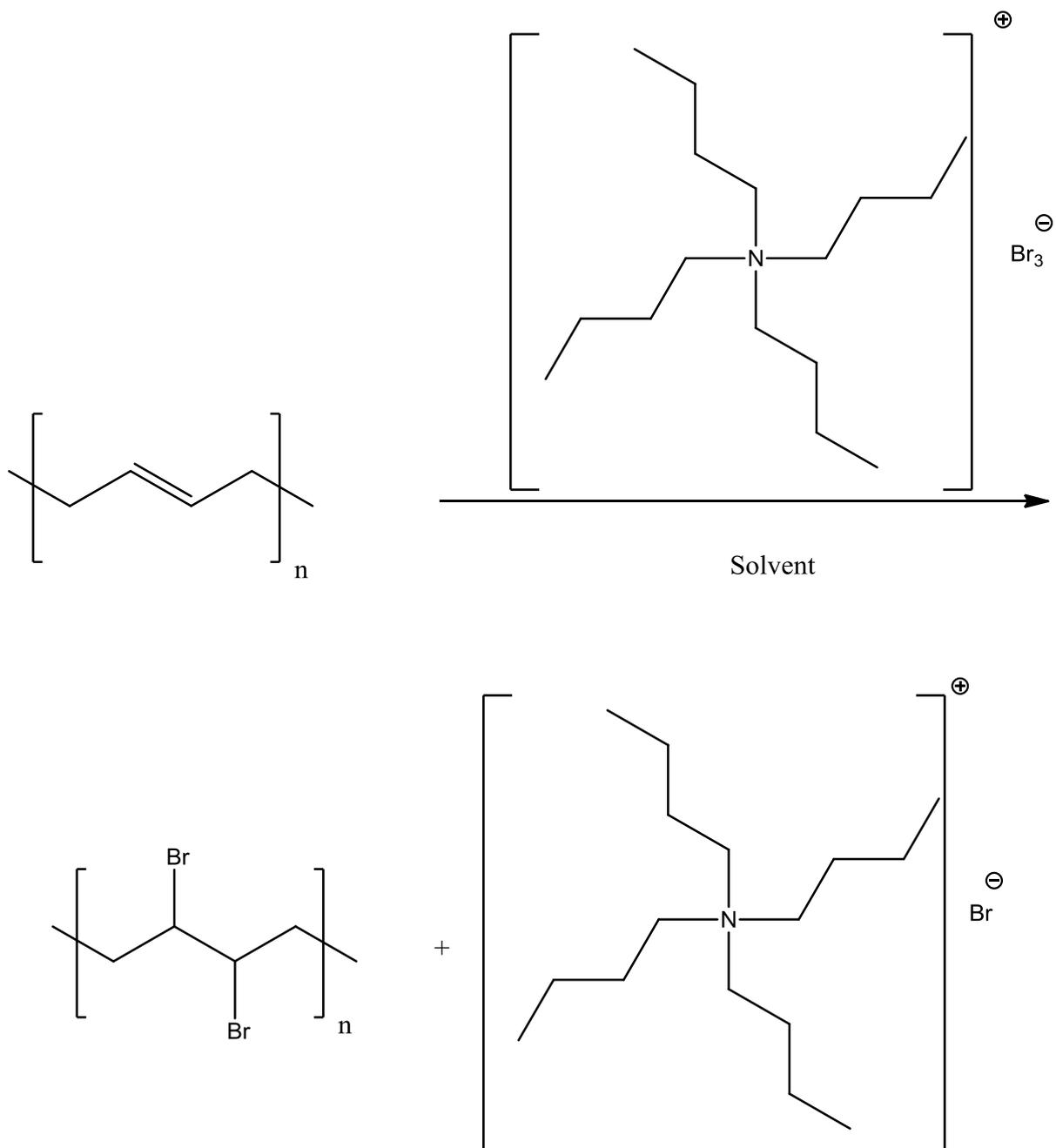


Рисунок 14 – Схема бромирования полибутадиена трибромидом тетрабутиламмония

На рисунке 15 представлена схема возможной реакции бромирования по радикальному механизму – реакции замещения в α -положении к двойной связи.

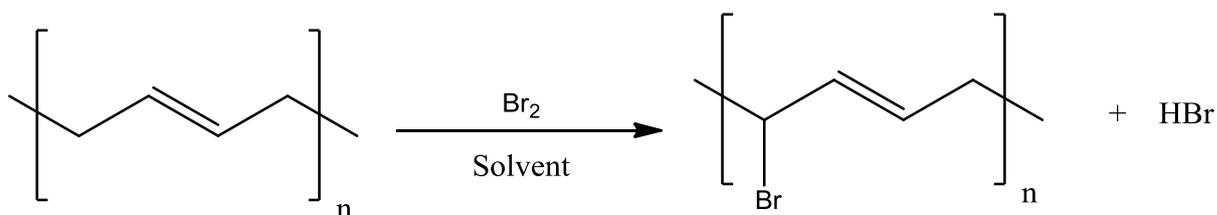


Рисунок 15 – Схема возможной реакции бромирования по радикальному механизму – реакции замещения в α -положении к двойной связи

В работе Буздугана описан способ бромирования блок-сополимера стирола и бутадиена. Реакцию проводили в растворе тетрагидрофурана при 0 °С. Контроль реакции осуществляли измерением оптической плотности отобранных фракций синтезируемого полимера. Было установлено, что при бромировании такого сополимера полистирольный блок не затрагивается, а бромирование бутадиенового звена идет исключительно по 1,4-структурам. Основным преимуществом использования синтезированного полимера в качестве пламегасителей является наличие полистирольного звена. Полистирольный блок улучшает совместимость антипирена при его использовании в полистирольных полимерных материалах, а также улучшает общую термостабильность полученного полимера. Таким образом, полученный полимерный антипирен содержит такой же алифатический бром, что и в гексабромциклододекане, но с более высокой молекулярной массой. Микроструктура и другие свойства полимерного пламегасителя регулируемы, что позволяет обеспечить очень хорошую термическую стабильность и эффективную огнестойкую активность, эквивалентную активности гексабромциклододекана [10].

В работе Камино авторы рассмотрели бромирование полибутадиена в присутствии четырехбромистого углерода. Для установления эффективности полученного пламегасящего полимера для него рассчитали кислородный индекс. Чем выше кислородный индекс, тем выше эффективность антипирена. На рисунке 16 показано, что увеличением процентного

содержания брома в полимерной цепи, кислородный индекс растет. Известно, что во многие пламегасящие композиции добавляют особые вещества – синергисты, которые сами по себе не могут замедлять воспламенение, но могут усиливать действие основного антипирена. Так, установлено, что для синтезированного бромированного полибутадиена синергистом является оксид сурьмы (III) [11].

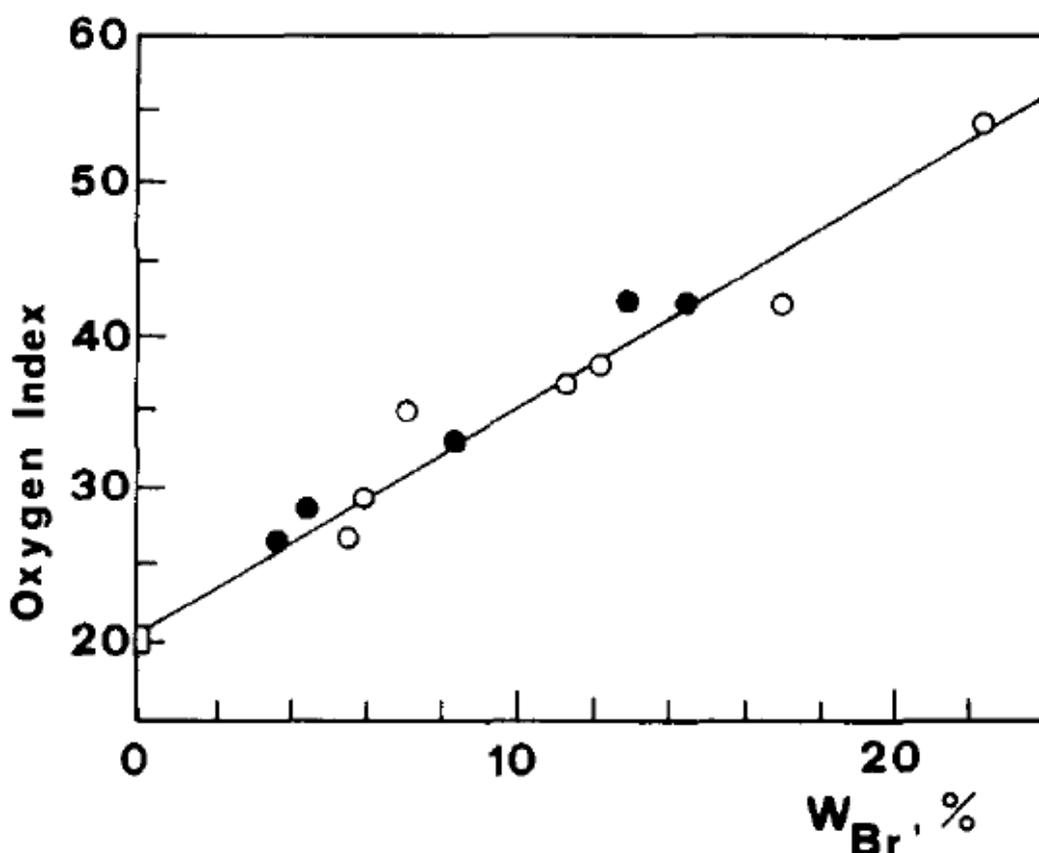


Рисунок 16 – Зависимость кислородного индекса от процентного содержания брома в полибутадиене

В работе Хои провели бромирование бутадиен-стирольного каучука в хлороформе при 0 °С. В качестве галогенирующего агента авторы использовали раствор брома в хлороформе. Установлено, что в этом случае молекулы брома реагируют исключительно с полидиеновыми двойными связями, и полистирольные звенья не затрагиваются. Бром реагирует в

основном с 1,4-*транс*-связями полибутадиенового сегмента бутадиен-стирольного каучука [12].

В работе Бич описан способ бромирования бутадиен-стирольного каучука трибромидом тетраалкиламмония. Схема реакции представлена на рисунке 17. После того как реагент бромирования израсходован, полученный монобромид четвертичного аммония нерастворим в органической среде и легко извлекается из реакционной смеси при промывке водой. Это позволяет эффективно восстанавливать монобромид четвертичного аммония обратно в процесс. Бромирование проходит как по 1,2-, так и по 1,4-звеньям, полистирольные фрагменты в результате процесса бромирования не затрагивались. Огнестойкость композиции, содержащей в качестве антипирена синтезированный полимер, не уступает огнестойкости, обеспечиваемой гексабромциклододеканом [13].

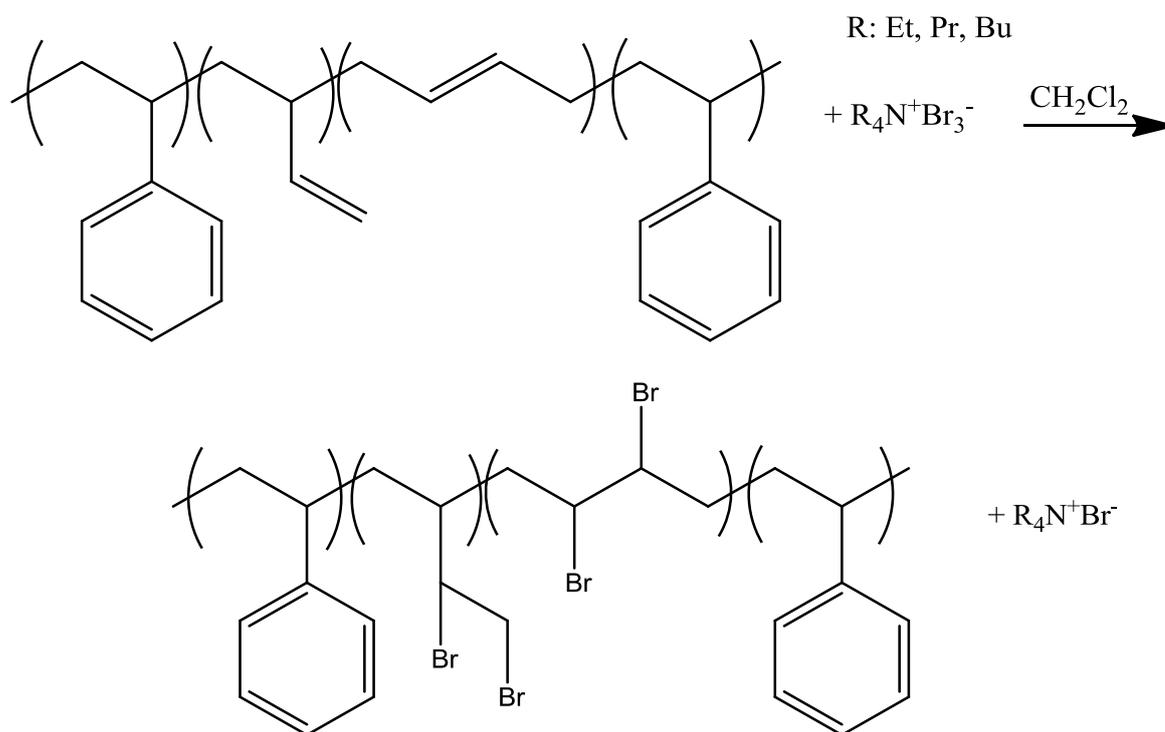


Рисунок 17 – Схема бромирования бутадиен-стирольного сополимера трибромидом тетраалкиламмония

В патенте Мюррея разработан способ бромирования бутадиен-стирольного сополимера в растворе CCl_4 , используя бром в качестве бромирующего агента. Бромирование проводят в присутствии избытка алифатического спирта. Бромирование протекает с довольно высокой скоростью в мягких условиях. Процесс является селективным, так как бромируются только двойные связи бутадиена, а бензольные кольца не затрагиваются. Полученные бромированные полимеры характеризуются очень хорошей термостойкостью [14].

Бромсодержащие пламегасители обладают рядом преимуществ по сравнению с хлорсодержащими:

- бромоводород выделяется с большей скоростью в узком интервале температур, что позволяет поддерживать высокую концентрацию галогенводорода в пламени;
- бромоводород менее летуч, что позволяет ему дольше оставаться в зоне пламени;
- меньшей энергией связи $H-Br$, что увеличивает ингибирующий эффект.

В работе Ванга изучили влияние различных антипиренов на огнестойкость полистирольных композиций. В качестве пламегасящих добавок были использованы: бромированный бутадиен-стирольный каучук, тетрабромбисфенол А. Установлено, что кислородный индекс чистого полистирола составляет 17,5%. После того как бромированный бутадиен-стирольный каучук и тетрабромбисфенол А были включены в полистирол, огнестойкие свойства композитов постепенно улучшались. При введении в композицию 5% бромированного бутадиенового каучука в полистирол значение кислородного индекса увеличивалось с 17,5% до 26,8%. При введении в полистирольную композицию сразу двух антипиренов (и бромированного бутадиен-стирольного каучука и тетрабромбисфенола А) огнестойкость также увеличивалась. Но с увеличением содержания тетрабромбисфенола А и уменьшением содержания бромированного

бутадиен-стирольного каучука значения кислородных индексов полистирольных композитов постепенно снижались. Тетрабромбисфенол А содержит «ароматический» бром, а бромированный бутадиен-стирольный каучук – «алифатический». В процессе горения «ароматический» бром высвобождает HBr позже, чем «алифатический» бром, что приводит к тому, что тетрабромбисфенол А обладает более низкими показателями огнестойкости, чем бромированный бутадиен-стирольный каучук [15].

1.3 Хлорированные соединения

Молекула хлора является самой простой функциональной группой. Атом хлора может быть введен в органическую молекулу с помощью различных реакций, в частности, путем замещения водорода или какой-либо функциональной группы, посредством присоединения к непредельным молекулам.

Прямое хлорирование алифатических и ароматических соединений требуют подбора принципиально разных условий проведения реакции по причине различий в их электронном характере и химических свойствах [16]. В ряду алифатических соединений условия успешного проведения реакции хлорирования существенно зависят от того, с какой группой соседствует алкильный радикал, подвергаемый превращению.

Так, известное взаимодействие метана с хлором, протекающее по свободно-радикальному механизму, приводит к образованию продуктов разной степени замещения. Схема хлорирования метана представлена на рисунке 18.

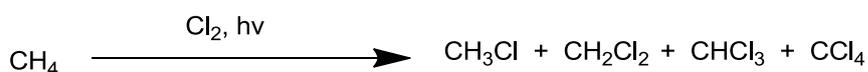


Рисунок 18 – Схема хлорирование метана.

Еще более сложная смесь галогенидов образуется при хлорировании гомологов метана. Это можно объяснить тем, что при больших величинах средней скорости реакции хлорирования разница в скоростях замещения водорода при третичном, вторичном и первичном С-атоме нивелируется. Поэтому прямое хлорирование алканов в лабораторных условиях не считается эффективным способом получения алкилгалогенидов. В тех случаях, когда хлорируемый алкил связан с группировкой, снижающей энергию связи С-Н, реакция протекает более избирательно. Это имеет место, в частности, когда в качестве такой группировки выступает винил (аллильное хлорирование), арил или гетарил (бензильное хлорирование).

Региоспецифичность хлорирования наблюдается при взаимодействии на свету кумола с хлором, разбавленным CO_2 . Это объясняется тем, что замещение протекает при бензильном С-атоме, который одновременно является третичным. Схема хлорирования кумола представлена на рисунке 19.

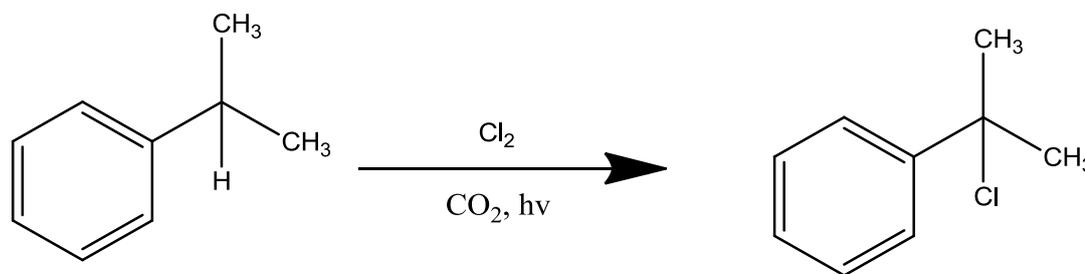


Рисунок 19 – Хлорирование кумола.

Хлорирование α -углеродного атома альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, нитроалканов протекает, как правило, легко и достаточно избирательно. Это обусловлено способностью указанных соединений к таутомерным кето-енольным превращениям. Схема кето-енольного равновесия представлена на рисунке 20.



Рисунок 20 – Кето-енольное равновесие при хлорировании альдегидов.

В молекуле енола присутствует олефиновая связь $C=C$, которая и является местом атаки молекулы хлорирующего реагента. В качестве реагентов применяют раствор хлора в уксусной кислоте, хлороформе, диметилформамиде, воде, а также такие хлорирующие агенты как SO_2Cl_2 , $SeOCl_3$.

Для хлорирования карбоновых кислот, имеющих более низкую способность к енолизации, чем оксосоединения, хорошие результаты дает метод Геля-Фольгарда-Зелинского, который представлен на рисунке 21.

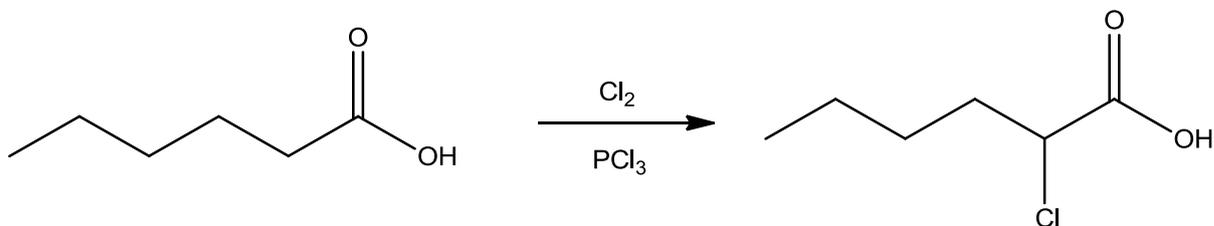


Рисунок 21 – Метод Геля-Фольгарда-Зелинского

Метод заключается в том, что часть кислоты превращают в ее хлорангидрид, который более легко образует енол. С этой целью в реакционную смесь добавляют каталитические количества подходящего реагента (PCl_5 , PCl_3 , $SOCl_2$). Образующийся α -хлорзамещенный хлорангидрид вступает в обменное взаимодействие с исходной кислотой,

давая при этом искомый продукт, а возникающий одновременно с ним хлорангидрид подвергается хлорированию, и процесс продолжается далее.

С целью введения атома хлора в ароматическое кольцо используют условия подходящие для успешного протекания реакции электрофильного замещения. Такие условия подразумевают генерирование в реакционной смеси промежуточных частиц, в состав которых входит галоген, несущий на себе положительный заряд. Чаще всего это достигается использованием кислот Льюиса, таких как галогениды железа (III), алюминия (III) и др. Последние, присоединяя молекулу хлора, образуют комплекс. Этот комплекс играет роль электрофила в ходе атаки ароматической молекулы [17].

Легкость галогенирования определяется строением ароматической системы, характером заместителей в ней. При хлорировании гомологов бензола в ароматическое кольцо соблюдаются правила ориентации, согласно которым заместители первого рода (электронодонорные) направляют электрофильную атаку преимущественно в орто- и пара-положения, как показано на рисунке 22.

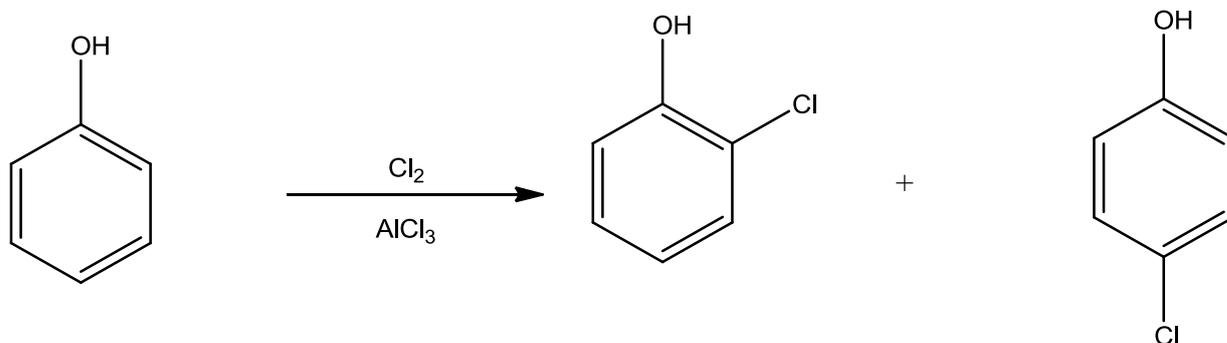


Рисунок 22 – Реакция с заместителем первого рода

Хлорирование ароматического ядра, содержащего электроноакцепторные заместители (заместители второго рода), протекает труднее. При этом атом хлора направляется преимущественно в мета-положение. Для хлорирования нитробензола требуется, кроме активного

катализатора (AlCl_3), еще и высокая температура. Схема реакции хлорирования нитробензола с замещением атома водорода в мета-положении на атом хлора представлена на рисунке 23.

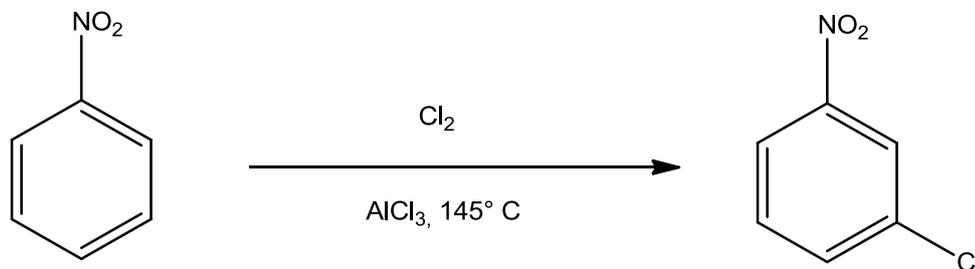


Рисунок 23 – Реакция с заместителем второго рода

Для получения хлорпроизводных можно использовать реакции замещения не только водорода, но также некоторых функциональных групп. Одной из таких групп является гидроксил, поэтому спирты и фенолы весьма часто применяются в качестве исходных соединений для получения органических хлорпроизводных. Молекула хлора в превращении участвует в виде нуклеофильной частицы. Условия для проведения реакции подбирают с учетом таких факторов, как строение субстрата, легкость ухода гидроксильной группы, возможность протекания конкурирующих превращений (перегруппировки карбокатионов, реакции элиминирования). Реакции такого типа могут протекать по механизму мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения. Схема реакции замещения гидроксильной группы представлена на рисунке 24.

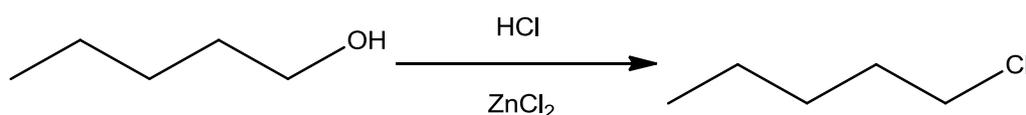


Рисунок 24 – Реакция замещения гидроксильной группы

Для синтеза хлораренов в качестве исходных соединений весьма широко используются соли арилдиазония, получаемые из первичных ариламинов. Замещение диазогруппы хлором проводят в условиях реакции Зандмейера, прибавляя к раствору диазониевой соли раствор хлорида меди (I). При этом происходит одноэлектронное восстановление катиона диазония солями меди (I), выполняющими роль катализатора, после чего атом хлора занимает место ушедшей в виде молекулы азота диазониевой группы. Схема реакции Зандмейера представлена на рисунке 25.

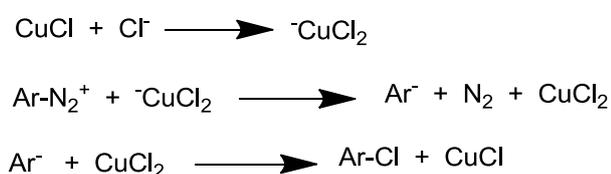


Рисунок 25 – Реакция Зандмейера

Хлорпроизводные весьма часто синтезируют путем присоединения хлорсодержащих соединений к кратным углерод-углеродным связям. Простейший случай представлен на рисунке 26 [18].

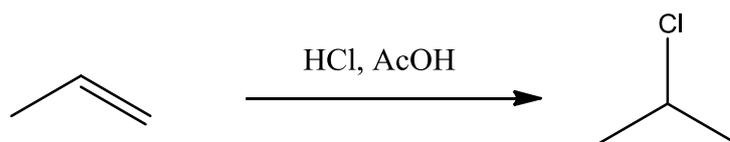


Рисунок 26 – Реакция гидрохлорирования

Методы введения хлора в полимер не так обширны, в большинстве случаев применяют обычные реакции хлорирования ненасыщенных полимеров. Хлорированные полимеры также могут являться высокоэффективными пламегасящими добавками. Поливинилхлорид «голова-к-голове» является эквивалентом 1,4-полибутадиена с полностью хлорированными двойными связями. Эквивалентность 2,3-дихлор-1,4-

полибутадиена и поливинилхлорида «голова-к-голове» показана на рисунке 27.

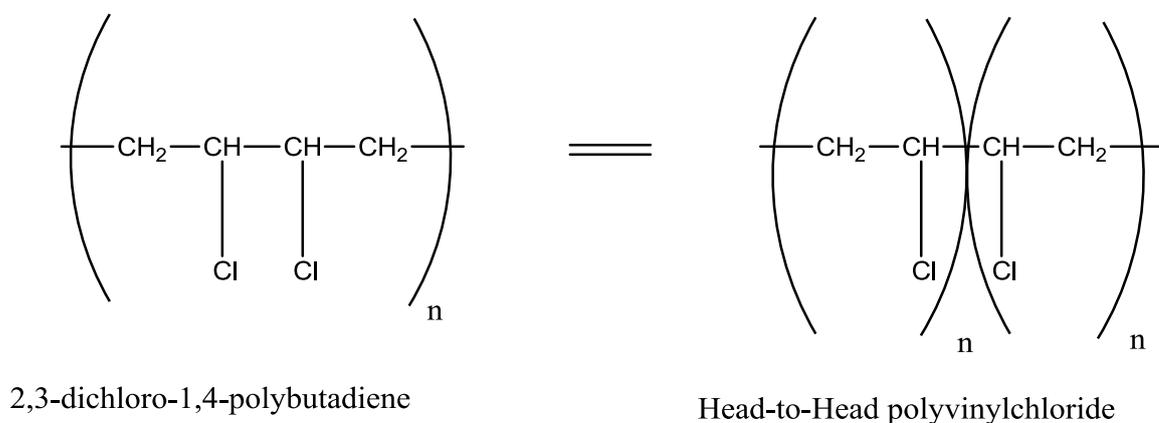


Рисунок 27 – Эквивалентность 2,3-дихлор-1,4-полибутадиена и поливинилхлорида «голова-к-голове»

Хлорирование эмульсионно-полимеризованного бутадиенового каучука было изучено в 1950г. [19]. Хлорирование проводилось с помощью PCl_5 , но конечный полимер имел сложную структуру, поскольку полибутадиен, используемый для хлорирования, имел 1,2- и 1,4-связи, наряду с геометрической изомерией. Хлорирование, проводимое в этих условиях, вызывало не только присоединение хлора к двойным связям, но также и замену на хлор в α -положении к двойной связи, циклизацию и сшивание. В зависимости от условий хлорирования было зарегистрировано от 80 до 110% теоретического поглощения хлора. Следовательно, хлорирование полибутадиена, полученного эмульсионной полимеризацией, не давало четко определенного продукта. Схема хлорирования представлена на рисунке 28.

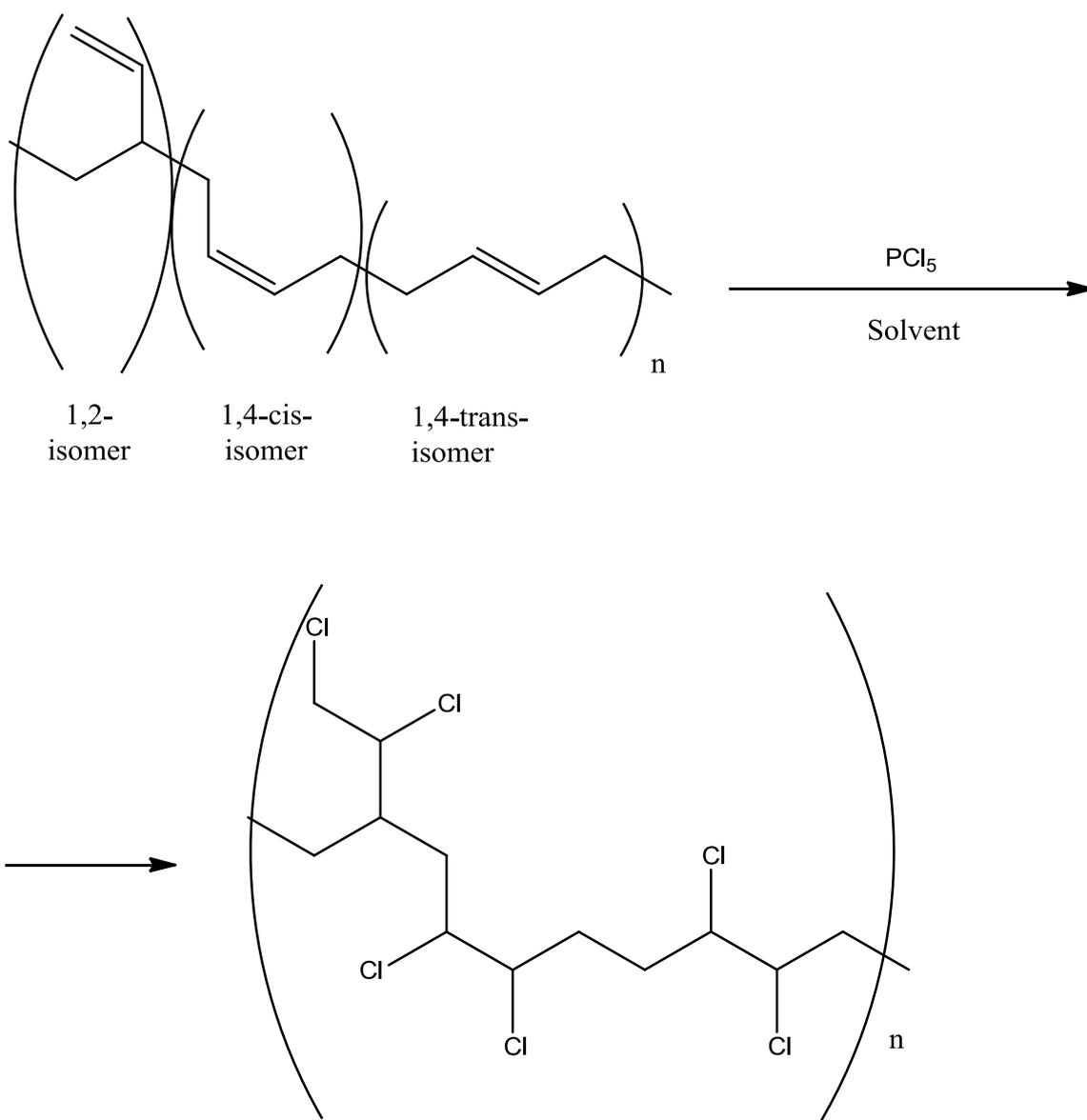


Рисунок 28 – Схема хлорирования 1,2-, 1,4-цис и 1,4-транс звеньев полибутадиена

Первая попытка получения поливинилхлорида «голова-к-голове» была сделана путем хлорирования 95-98% цис-1,4-полибутадиена при низкой температуре и в присутствии катализатора FeCl_3 для предотвращения хлорирования по радикальному механизму, которое, как полагают, является причиной замещения на хлор и сшивания [20], [21]. В параллельном эксперименте транс-1,4-полибутадиен хлорировали при комнатной температуре, а структуру хлорированного полибутадиена оценивали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в районе между 600 и 800 см^{-1} .

Наблюдали, что хлорирование как цис-, так и транс 1,4-полибутадиена (0,5% раствор в хлороформе) происходило быстро до поглощения примерно 50% хлора, а затем реакция замедлялась. Хлорирование цис- и транс-1,4-полибутадиена в 1% -ном растворе хлороформа дало продукты хлорирования с несколько более низким содержанием хлора (согласно анализу хлора), но свойства растворов этих полимеров все еще изучались [22]. ИК-спектры хлорированных полибутадиенов также были изучены и сравнены с олигомерными модельными соединениями (димерами и тримерами) известной стереохимии [23], [24].

В последующих исследованиях было изучено хлорирование преимущественно цис-1,4-полибутадиена (соотношение цис-транс 92/4 с 4% 1,2 единиц) и транс-1,4-полибутадиена (соотношение цис-транс 1/99). Это было частью общего исследования галогенирования полиалкенамеров, и многие обобщения о хлорировании были основаны на работе над полипентенамерами. Было высказано предположение, что хлорирование полипентенамеров происходит в блоках с длинными хлорированными сегментами, чередующимися с практически нехлорированными сегментами. Хлорированные блочные структуры, а не случайные структуры в частично хлорированных продуктах, наблюдались при понижении температуры хлорирования. Хлорирование полибутенамера было исследовано лишь кратко. Постулировалось, что хлорирование полибутенамера протекает путем чередования транс-присоединений без случайной изомеризации двойных связей. На основании этого предложения ожидалось, что цис-1,4-полибутадиен даст поли(трео-1,2-дихлорбутан), а транс-1,4-полибутадиен даст поли(эритро-1,2-дихлорбутан) [25], [26].

Авторы работы провели хлорирование бутадиен-стирольного каучука в присутствии трихлоризоциануровой кислоты. В качестве растворителей применяли этилацетат, метилэтилкетон и смесь этих двух растворителей в разных соотношениях. После окончания реакции хлорированный сополимер коагулировали в этанол. При использовании в качестве растворителя только

этилацетата на поверхности реакционной массы образуется слой смеси непрореагировавшей трихлоризоциануровой, изоциануровой и циануровой кислот, в результате чего процесс хлорирования идет не до конца. Для того чтобы избежать образования такого слоя, авторы предлагают вести процесс в смеси этилацетата с метилэтилкетонем. Схема данной реакции представлена на рисунке 29 [27].

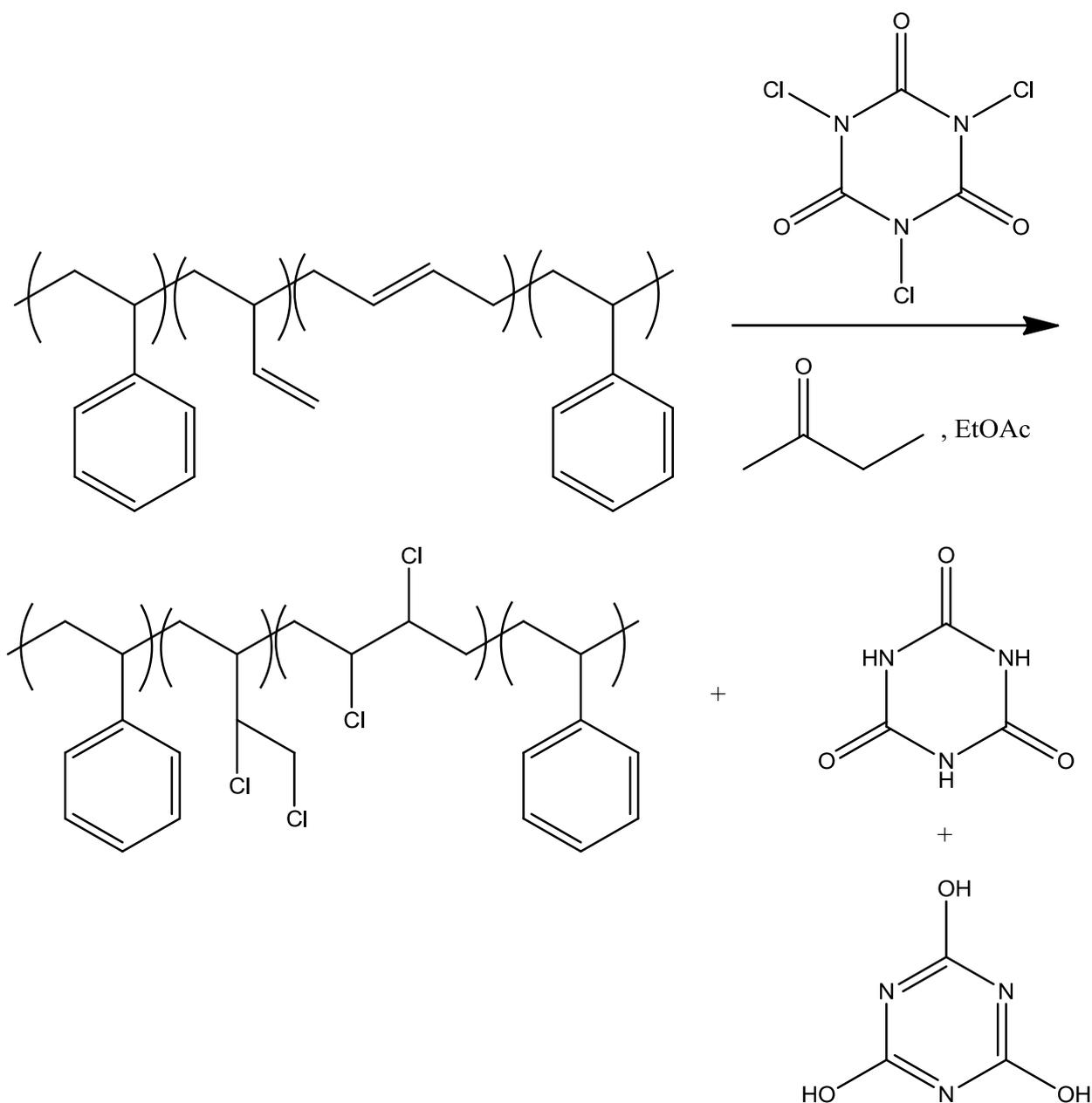


Рисунок 29 – Хлорирование бутадиен-стирольного каучука в присутствии трихлоризоциануровой кислоты

В патенте Брайанта описан способ хлорирования полимеров и сополимеров бутадиена под действием четыреххлористого углерода. Процесс вели в течение одного часа при температуре 35 °С в растворе дихлорэтана. Для более полного хлорирования четыреххлористый углерод добавляли в две стадии. Продукт характеризовался хорошей растворимостью в ароматических растворителях, отличной жаростойкостью, свето- и гидролитической стабильностью, и отличной совместимостью с полимерными смолами [28].

Абдуллин и коллеги провели хлорирование 1,2-полибутадиена в растворе хлороформа. В качестве галогенирующего агента использовали газообразный хлор. По завершению реакции раствор полимера обрабатывали водным раствором гидрокарбоната натрия, затем полимер осаждали в этанол. Максимальный выход хлорированного полимера составил 95%. Хлорирование 1,2-полибутадиена представлено на рисунке 30 [29].

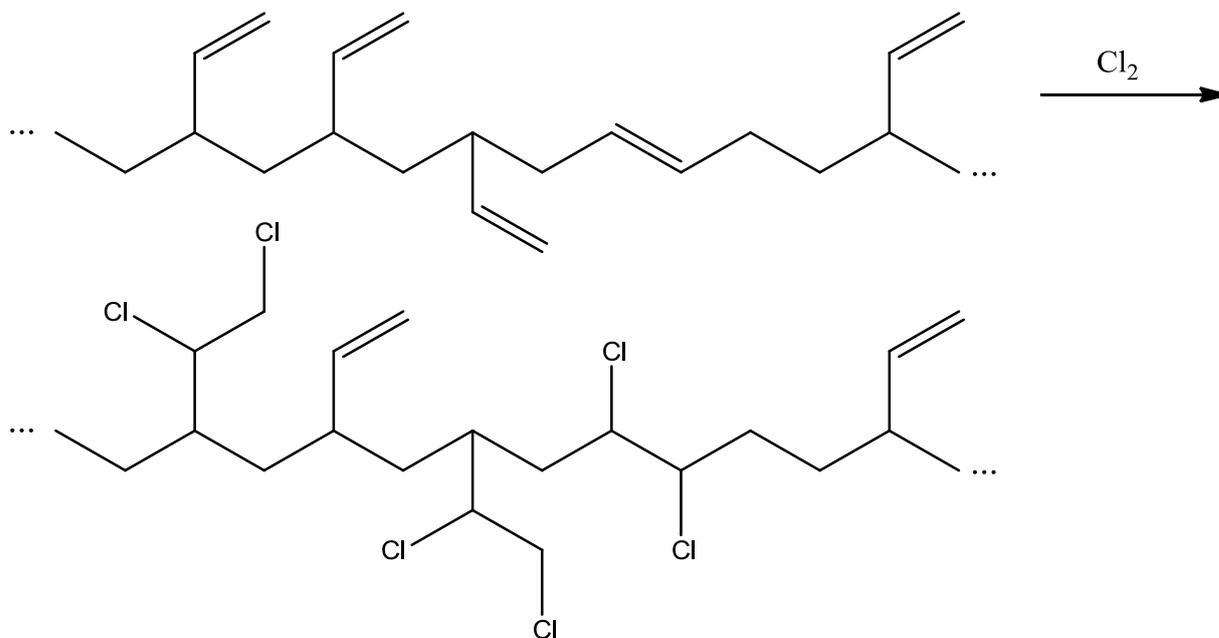


Рисунок 30 – Схема хлорирования 1,2-полибутадиена молекулярным хлором в растворе хлороформа

Данный способ позволяет синтезировать полимерные галогенированные продукты с содержанием хлора в полимерной цепи около 56 %, при этом степень функционализации составляет примерно 99%.

В работе Тижковского обычное химическое хлорирование заменили хлорированием в плазме. Бутадиен-стирольный сополимер подвергался воздействию плазмы, образующейся в различных реакционных смесях, содержащих фрагменты хлора. В качестве соединений, из которых воздействием плазмы получали фрагментарный хлор, служили газообразный хлор, хлороформ и четыреххлористый углерод.

Горячева А.А. провела хлорирование каучука марки СКДН-Н. Реакцию она проводила в растворе хлороформа при различных температурах (10 °С, 35 °С, 58 °С). Ею установлено, что при проведении реакции при 10 °С хлорирование идет по присоединительному механизму, а с ростом температуры возрастает доля радикальных реакций по С-Н связям. При 58 °С доля присоединительного хлорирования составляет всего 71 %. Для устранения радикальных реакций автор предлагает вести процесс в присутствии каталитических количеств ингибитора радикального хлорирования – ионола.

В работе Кавагучи описан процесс хлорирования 1,4-цис-полибутадиена. Реакцию проводили при 0 °С в смеси дихлорметана и хлороформа в соотношении 2:1 [32]. Схема реакции показана на рисунке 31.

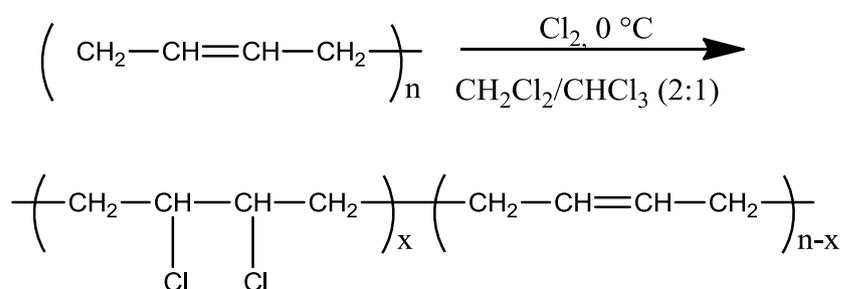


Рисунок 31 – Схема хлорирования 1,4-цис-полибутадиена

Строение полученного хлорированного полимера было доказано на основе анализа данных ^{13}C спектра ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), представленном на рисунке 32.

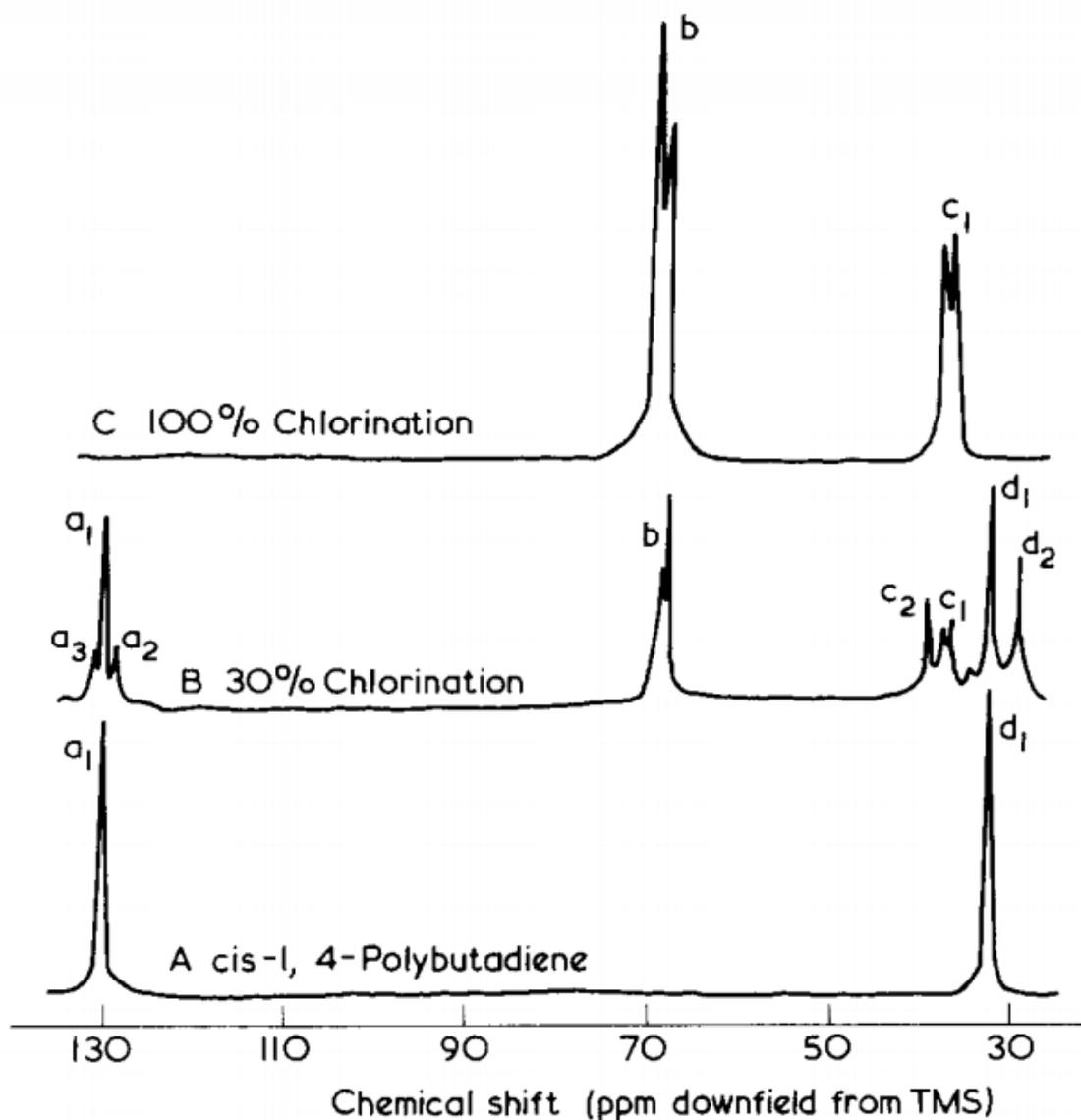


Рисунок 32 – ^{13}C ЯМР-спектр хлорированного 1,4-цис-полибутадиена

Как видно по данным рисунка 32 в ЯМР-спектре хлорированного полибутадиена появляются сигналы с химическими сдвигами (\square) 66.1 и 65.7 м. д., которые соответствуют атомам углерода, соединенные с атомами

хлора. С увеличением степени хлорирования интенсивность таких сигналов растет.

В патенте Асвинкумара описан способ хлорирования 1,4-дициклопентадиена хлором в присутствии алюминийсодержащего соединения. Присутствие алюминийсодержащего соединения уменьшает сшивание галогенированного бутадиенового полимерного продукта. В качестве алюминийсодержащего компонента авторы предлагают использовать следующие вещества: триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, этилалюминийдихлорид, трихлорид алюминия. Установлено, что избыток алюминийсодержащего соединения может привести к увеличению скорости реакции сшивания макромолекул, поэтому необходимо вводить алюминийорганические соединения строго в каталитических количествах [33].

В работе Юженга описан метод хлорирования полибутадиенового каучука. В качестве хлорирующего агента использовался *трет*-бутилгипохлорит в присутствии органической кислоты (муравьиная кислота или хлоруксусная кислота). Результаты показали, что метод хлорирования имеет высокую эффективность (более 90%) и низкую массовую долю геля (около 1%). Эффективность хлорирования возрастает с увеличением силы органической кислоты [34]. Схема хлорирования представлена на рисунке 33.

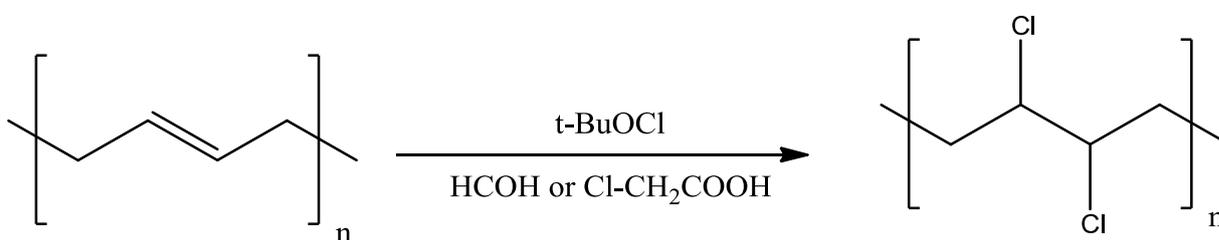


Рисунок 33 – Хлорирование полибутадиенового каучука с использованием *трет*-бутилгипохлорита в присутствии органической кислоты (муравьиная кислота или хлоруксусная кислота)

В работе Катальдо для того, чтобы избежать использование растворителей, таких как четыреххлористый углерод (при промышленном приготовлении хлорированного натурального каучука или хлорных восков), которые предположительно могут повредить окружающей среде, предложили использовать жидкий Cl_2 в качестве хлорирующего агента и растворителя. Показано, что натуральный каучук или синтетический 1,4-*цис*-полиизопрен могут набухать в жидком хлоре при минус 40 °С. При повышении температуры до комнатной каучук хлорируется за счет расширения хлора, захваченного в резиновых гранулах, в процессе, напоминающем образование попкорна. Было обнаружено, что поглощение хлора составляет 56,5%. Структуру полученного хлорированного каучука изучали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии. 1,4-*цис*-полибутадиен при хлорировании с жидким хлором дает твердый нерастворимый продукт с содержанием хлора 36% [35].

Юженг синтезировал хлорированный этерифицированный 1,4-*цис*-полибутадиеновый каучук в присутствии муравьиной кислоты. В качестве хлорирующего агента использовали *трет*-бутилгипохлорит. Для синтезированного полимера определили термическую стабильность, температуру стеклования, вязкость по Муни и механические свойства вулканизатов. Результаты показали, что термостабильность хлорированного полимера снизилась по сравнению с 1,4-*цис*-полибутадиеном, в то время как вязкость Муни и температура стеклования возросли с увеличением содержания хлора и сложноэфирной группы. Вулканизация хлорированного образца протекала сложнее, чем у 1,4-*цис*-полибутадиена, кроме того, чем выше содержание хлора, тем медленнее скорость вулканизации. Полярность молекулы 1,4-*цис*-полибутадиена была улучшена, но ее регулярность была нарушена в результате присоединения хлора и эфирной группировки, поэтому хлорированный каучук стал своего рода некристаллическим продуктом. Вулканизаты хлорированного полимера, которые были усилены

сажей, показали удлинение при разрыве более 200% и более высокую стойкость к воздействию масла, чем 1,4-*цис*-полибутадиеном [36].

В работе Такеды и др. коммерческие образцы 1,4-*цис*-полибутадиена и 1,4-*транс*-полибутадиена были хлорированы газообразным хлором в растворе хлороформа и осаждены в метанол. Осадки полимеров тщательно промывали большим количеством метанола и сушили под вакуумом при 40 °С. Образцы синтезированных полимеров фракционировали с помощью системы тетрагидрофуран-вода при 40 °С [37].

В патенте Хайнца описан способ получения хлорированного 1,4-*транс*-полибутадиена при комнатных и повышенных температурах. 1,4-*транс*-полибутадиен растворяют в бензоле с получением 1,5-процентного раствора. Затем через раствор барботируют газообразный хлор в течение 15 минут при 25 °С и атмосферном давлении до образования непрозрачного желтоватого раствора. К этому раствору затем добавляют избыток изопропилового спирта для осаждения полимера. Полимер сушат при 100 °С в вакуумной печи. В ходе реакции получают твердую, хрупкую, хлорсодержащую 1,4-*транс*-полибутадиеновую каучуковую смолу. Смола повторно растворяется в бензоле, и гель не образуется. Установлено, что образованная галогенсодержащая 1,4-*транс*-полибутадиеновая каучуковая смола имеет в своем составе 52,4% хлора и относительную вязкость 1,13 [38].

Процедура хлорирования 1,4-*транс*-полибутадиена при 50 °С идентична описанной выше. Найдено, что полученный хлорированный 1,4-*транс*-полибутадиен имеет в своем составе 51,55% хлора, относительную вязкость 1,134. а также растворим в ксилоле.

Когда хлорирование 1,4-*транс*-полибутадиена проводили в тех же условиях, что описаны выше, но в среде хлороформа вместо бензола, то получается гелеобразный полимер, который нерастворим в ароматических и алифатических углеводородах. Схема хлорирования 1,4-*транс*-полибутадиена в бензоле и хлороформе представлена на рисунке 34.

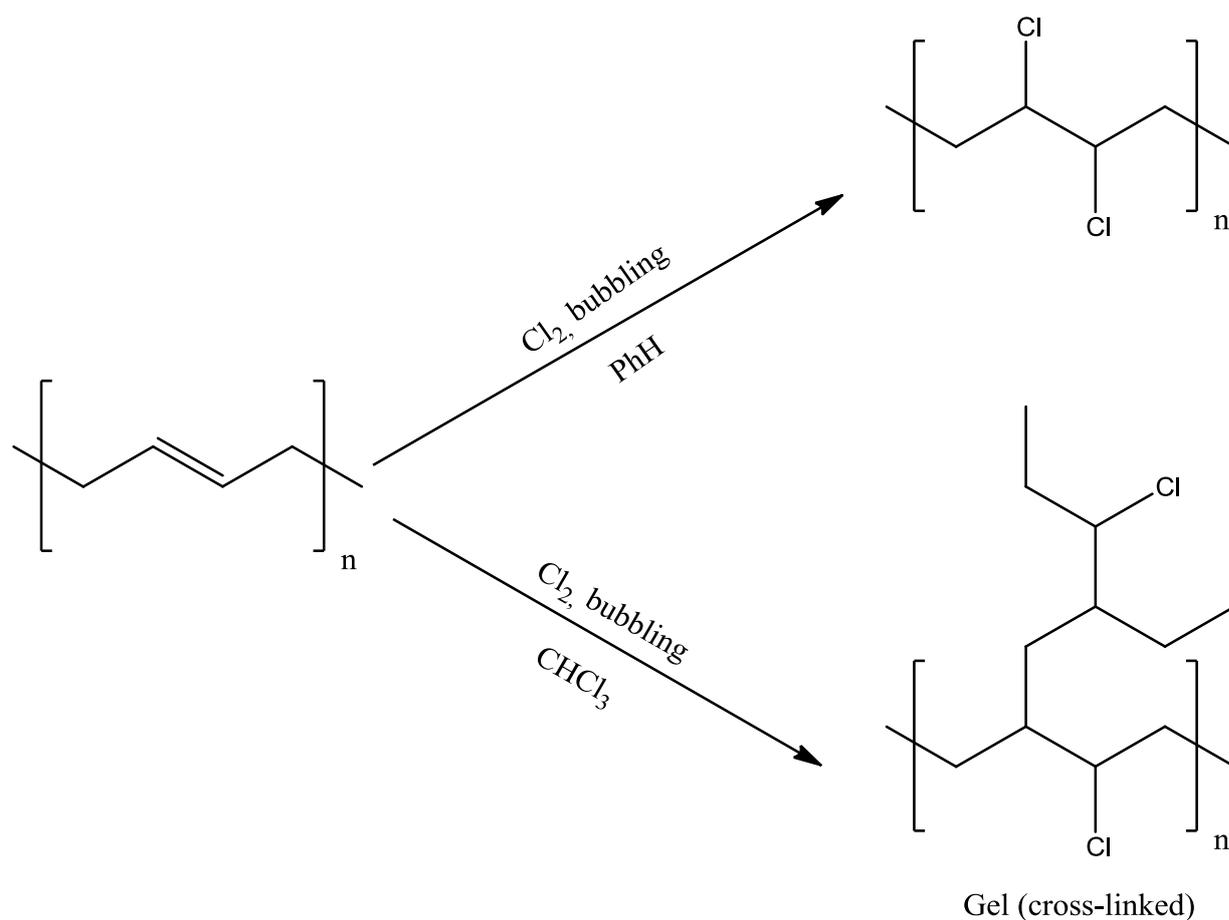


Рисунок 34 – Хлорирование 1,4-транс-полибутадиена в бензоле и хлороформе

В работе Фалка проводили реакцию хлорирования 1,2-полибутадиена. Раствор полимера в четыреххлористом углероде медленно диспергировали в воду (соотношение $\text{CCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:2). Полученную смесь непрерывно перемешивали при комнатной температуре, а затем через нее пропускали газообразный хлор. Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 30 минут после добавления хлора в реакционную массу. После окончания реакции реакционную смесь выливают в двойной объем метанола для осаждения полимера. Полимер собирали, промывали метанолом и сушили в вакууме при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 часов. В ходе элементного анализа было установлено, что полученная хлорированная смола содержала в своем составе 21% хлора. Автор патента также применял данный метод для

хлорирования 1,4-*транс*-полибутадиена, а также для хлорирования сополимера бутадиена и стирола [39].

1.4 Дегидробромированные соединения

В работах иностранных коллег показаны методики дегидробромирования различных бромсодержащих соединений. Окутани и Мори обнаружили, что тетрабутиламмонийфторид является мягким и эффективным основанием для дегидробромирования винилбромидов. Обработка различных 2-бром-1-алкенов тригидратом тетрабутиламмонийфторида в диметилформамиде давала терминальные ацетилены с высокими выходами без чрезмерного учета присутствия воды [40]. Схема дегидробромирования представлена на рисунке 35.

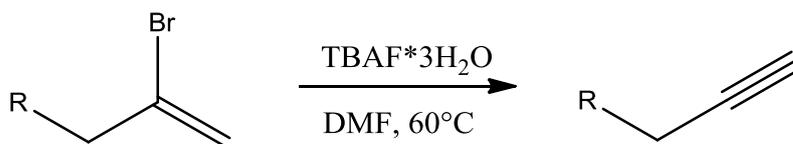


Рисунок 35 – Дегидробромирование винилбромидов с использованием тетрабутиламмонийфторида

Коллеги из Дании во главе с Волкоффым дегидробромировали вторичные и третичные алкил- и циклоалкилбромиды с использованием стерически затрудненного основания 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена. Их результаты показали, что основным продуктом дегидробромирования алкилбромидов являются алкены по правилу Зайцева (2-алкены), а наличие стерически затрудненных циклоалкильных групп может приводить к алкенам по правилу Гофмана (1-алкенов) [41]. Схема дегидробромирования представлена на рисунке 36.

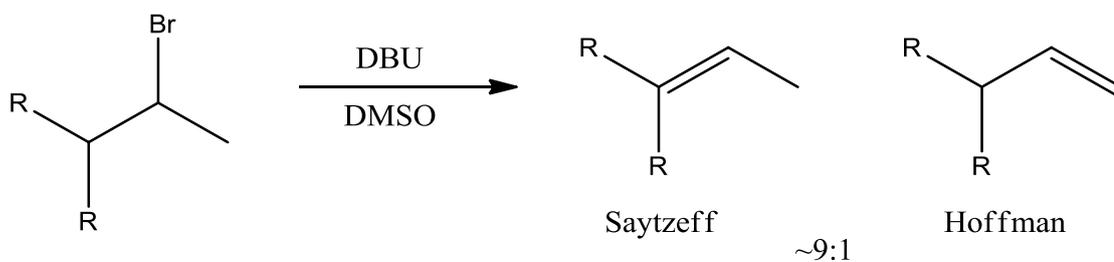


Рисунок 36 – Дегидробромирование алкилбромидов с использованием 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена

Челуччи и коллеги провели тандемное палладий-катализируемое перекрестное сочетание алкильных, алкенильных, алкинильных, арильных и гетероарил-2-замещенных 1,1-дибром-1-алкенов с арильными или гетероарилбороновыми кислотами и сложными эфирами боратов, дегидробромирование промежуточных связанных продуктов дало интернальные (внутренние) алкины с выходом от средних до хороших (до 89%). Синтез осуществляли в one-pot процессе и в двухстадийной последовательности в соответствии с природой исходных 1,1-дибромалкенов. Представленная ими методика работает и с наличием в молекуле 1,1-дибром-1-алкена дополнительных реакционноспособных связей галоген-углерод, что позволяет создавать более сложные производные алкинов [42]. Схема представлена на рисунке 37.

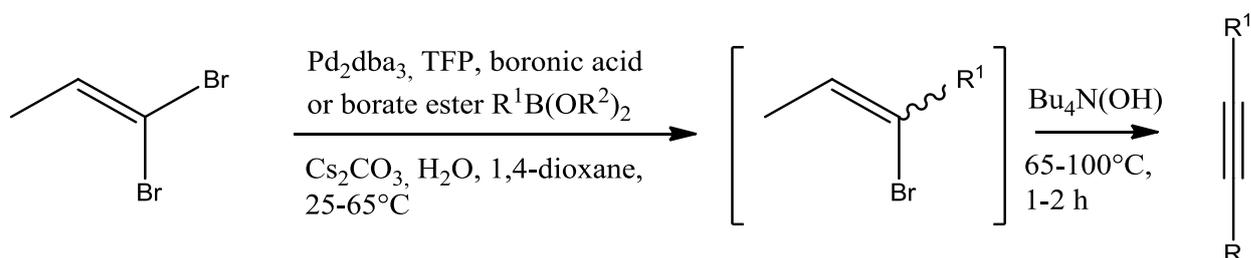


Рисунок 37 – Тандемное палладий-катализируемое перекрестное сочетание дибромалкенов с соединениями бора с последующим дегидробромированием интермедиата в интернальный алкин

1.5 Дегидрохлорированные соединения

Основное применение реакции дегидрохлорирования – отщепление хлороводорода от поливинилхлорида. Дегидрохлорирование пластиковых смесей из бытовых отходов, а также из других хлорсодержащих смесей, таких как электронный лом, является важным этапом реакции при сжигании отходов, пиролизе и химической переработке полимеров.

В качестве примера можно представить работу японских ученых во главе с Шином, которые изучили кинетику реакции дегидрохлорирования ПВХ с использованием NaOH. Гранулы твердого поливинилхлорида обрабатывали при 150-250 ° C в 0-7 М растворах NaOH в течение 0-12 часов. Степень дегидрохлорирования возрастала с увеличением температуры реакции и достигала около 100% при 250 ° C в течение 3 часов. Был получен пористый полукокс с размером пор 2 мкм. Дегидрохлорирование протекает по реакции первого порядка в щелочном растворе. Максимальная скорость дегидрохлорирования для жесткого поливинилхлорида была при 3 М NaOH. Кажущаяся энергия активации составляла 96 кДж / моль в 3 М NaOH для жесткого поливинилхлорида [43]. Реакция дегидрохлорирования поливинилхлорида представлена на рисунке 38.

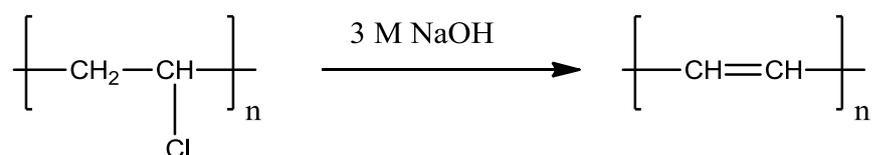


Рисунок 38 – Реакция дегидрохлорирования поливинилхлорида, описанная Шином и коллегами

Различные пластмассы широко используются в современном мире, например, в сельском хозяйстве, автомобилях, электронике, строительных материалах, упаковке и так далее. Лишь небольшое количество отходов

пластика перерабатывается, а большинство пластмасс не разлагается микроорганизмами. Такое частое использование привело к увеличению количества пластиковых отходов, особенно в более промышленно развитых странах. Если эта ситуация не будет решена эффективно, накопление количества пластмасс может привести к серьезным экологическим проблемам. Два наиболее распространенных способа переработки пластиковых отходов: а именно свалки и сжигание, — связаны с различными экологическими проблемами. Становится все труднее найти подходящие места для строительства технически адекватных свалок из-за близлежащего населения, а также опасности вымывания и пропитки почвы и последующего загрязнения подземных вод. Кроме того, этот процесс не позволяет восстановить органическое содержание пластиковых отходов, что еще более важно из-за небольшого количества известных запасов нефти. Сжигание пластиковых отходов для производства тепла может быть возможным, но его органическое содержание будет полностью уничтожено и преобразовано только в CO_2 и H_2O . Кроме того, в зависимости от природы при сжигании могут образовываться различные загрязнители: легкие углеводороды, оксиды азота и серы, пыль, диоксины и другие токсины, которые оказывают крайне негативное воздействие на окружающую среду. Как и в случае сжигания, биodeградация также не является решением для этого типа отходов, поскольку синтетические продукты нефтехимической промышленности, как правило, устойчивы к этому типу действия. Хорошей альтернативой является разложение полимеров с помощью тепла, химических агентов и катализаторов с получением разнообразных продуктов, начиная от исходных мономеров до смесей соединений, в основном углеводородов. Например, пиролиз отходов пластмасс, содержащих поливинилхлорид или бромированный антипирен, содержащий ударопрочный полистирол, приводит к образованию галогенированных углеводородов в жидких продуктах, которые затем подвергают дальнейшей обработке перед использованием в качестве топлива.

В работе Воинцевой описан способ проведения реакции дегидрохлорирования политрихлорбутадиена. Реакцию проводили под действием раствора гидроксида калия в смеси этанола с тетрагидрофураном. Авторы считают, что реакция может протекать по двум конкурирующим направлениям с образованием кумуленовой формы полимера и полииновой формы [44]. Схема реакции с получением кумулена представлена на рисунке 39.

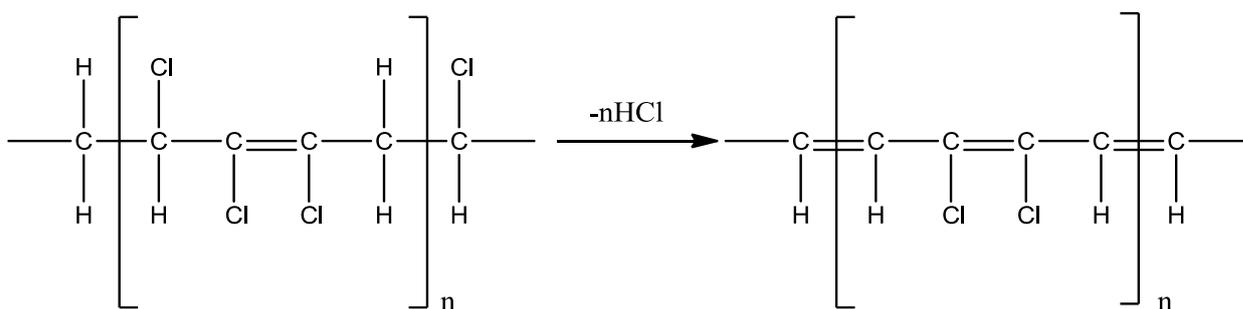


Рисунок 39 – Образование кумуленовой формы

Схема получения полиина представлена рисунке 40.

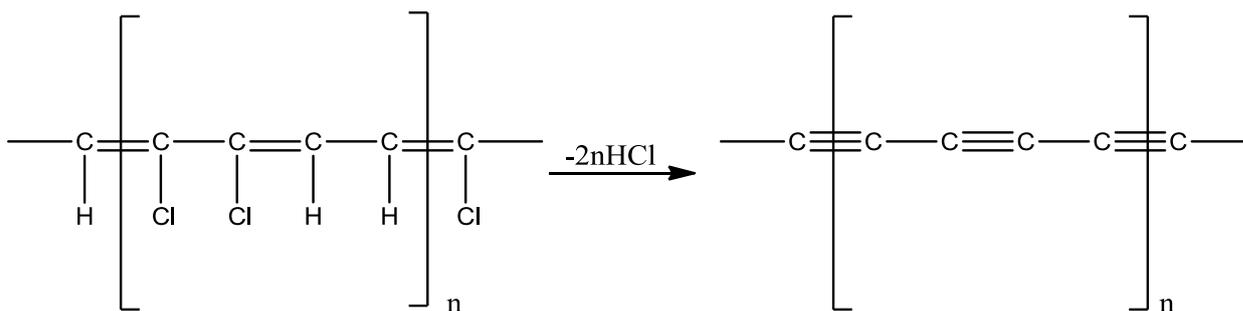


Рисунок 40 – Образование полииновой формы

Алкоксиды щелочных металлов (главным образом, трет-бутоксид калия) достаточно широко используются при дегидрогалогенировании

галогенсодержащих полимеров. При использовании в качестве дегидрохлорирующего агента трет-бутоксид калия ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$) вместо KOH в тех же условиях, скорости и степени дегидрохлорирования полимеров были одинаковыми. Однако при использовании $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ образуются гораздо более длинные полиеновые последовательности. Отмечено, что скорость и степень дегидрохлорирования возрастают с увеличением полярности растворителя.

Отщепление HCl под действием $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ в чистом тетрагидрофуране показано на рисунке 41 и представляет собой одновременное отщепление протона и аниона Cl⁻:

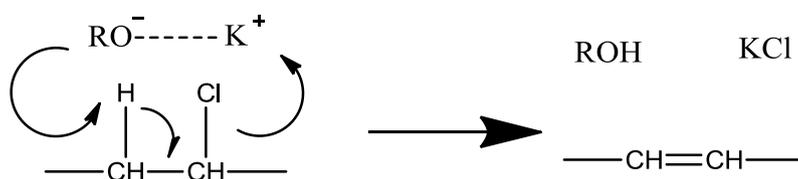


Рисунок 41 – Отщепление HCl под действие трет-бутоксид калия

Следует отметить, что $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$, полученный непосредственно во время дегидрогалогенирования, проявляет значительно большую активность в отщеплении галогеноводорода, чем тот, который был приготовлен заранее. Установлено, что, когда реакцию проводили с добавлением трет-бутилового спирта и калия в раствор поливинилхлорида в тетрагидрофуране при 65 °C степень дегидрохлорирования достигала 95%, тогда как при использовании предварительно приготовленного $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$, используемого в тех же условиях, максимальная степень дегидрохлорирования составляла всего 30% [45].

Реакции различных галогенсодержащих полимеров с аминами широко изучены и описаны в литературе. При взаимодействии галогенсодержащих полимеров с аминами протекают два конкурирующих процесса -

дегидрогалогенирование и аминирование. По мере увеличения основности используемых аминов доля реакций дегидрогалогенирования увеличивается, а с увеличением концентрации амина увеличивается доля реакции аминирования. Реакции между галогенсодержащими полимерами и аминами проводились в широком диапазоне температур - от комнатной температура до 200 °С. Алифатические амины реагируют с галогенсодержащими полимерами даже при комнатной температуре, тогда как для ароматического амина требуется значительное повышение температуры.

В работе Евсюкова описывают процесс дегидрохлорирования поли(α -хлоракрилонитрила) в растворе ацетона, где в качестве дегидрохлорирующего агента используют триэтиламин. В результате дегидрохлорирования образуется чёрный полимер, который растворим в полярных растворителях и даже в воде. Инфракрасная спектроскопия показала, что присутствуют цианогруппы как сопряженные с двойной связью, так и изолированные. Это происходит вследствие частичного дегидрохлорирования и прохождения конкурирующей реакции нуклеофильного замещения атома хлора на триэтиламмониевую группировку без образования двойной связи на основной цепи макромолекулы. Если же реакцию проводить в течение 5 часов при температуре 180 °С и вакууме, то триэтиламмоний хлорид сублимируется, а полоса поглощения изолированной цианогруппы исчезает и пропадает растворимость полимера в воде. Полная растворимость продукта в диметилформамиде исключает появление сшитых структур, так что продукт охарактеризовали как полицианополиеновую (полицианоацетиленовую) структуру [46]. Схема реакции представлена на рисунке 42.

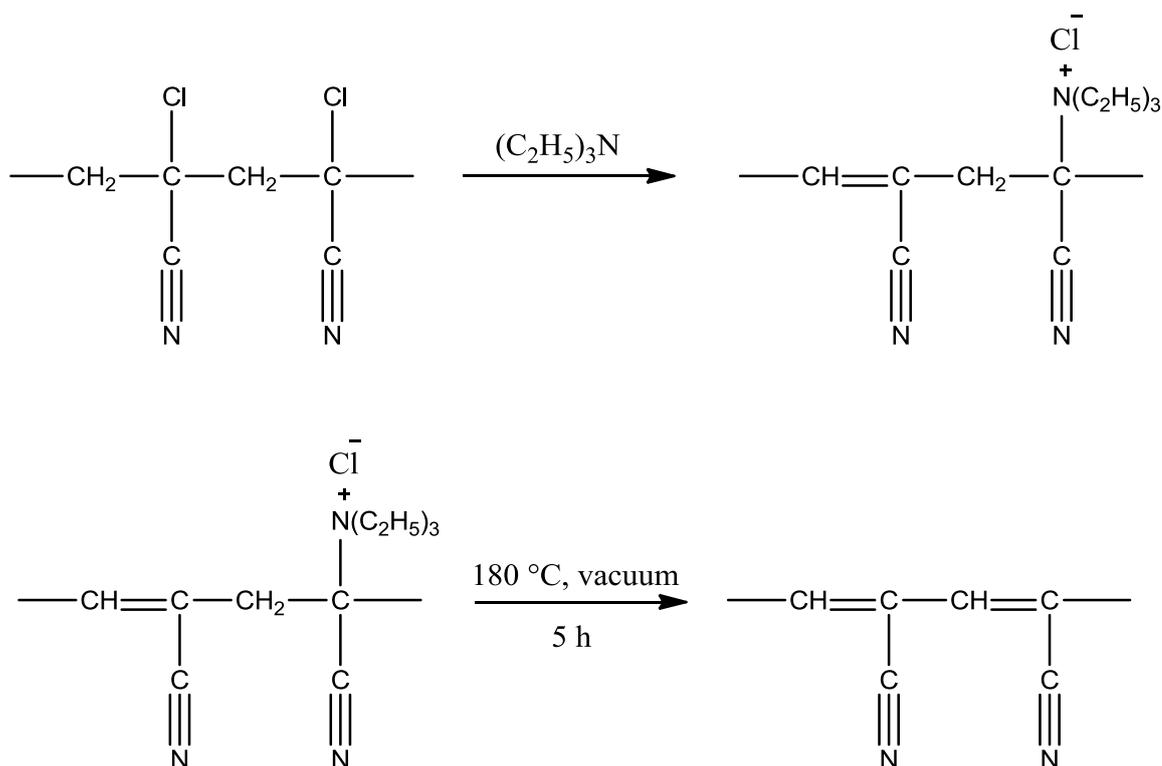


Рисунок 42 – Дегидрохлорирование под действием триэтиламина

Выводы по литературному обзору

В ходе анализа литературных данных было установлено, что иностранные коллеги используют сложные дорогостоящие реактивы, что повышает себестоимость полученных полимеров. Поэтому было решено использовать метод синтеза, в котором будут применены более дешевые реагенты: бром, технический гипохлорит натрия, соляная кислота. В качестве дегидробромирующих и дегидрохлорирующих агентов было решено использовать доступные гидроксид калия и триэтиламин. В качестве растворителей предпочтительными, по нашему мнению, являются более полярные, такие как хлористый метилен. Полученные результаты будут описаны в следующих разделах.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

В работе был использован бутадиен- α -метилстирольный каучук марки БСК-1502 производства ООО «СИБУР Тольятти». Содержание сополимера бутадиена-1,3 и α -метилстирола составляет 90-94 %, содержание незаполимеризованного α -метилстирола – до 0,1 %, содержание смеси органических кислот (смоляных и жирных) – 5,0-7,2 %, содержание тринионилфенилфосфита – 1,0-2,0 % или антиоксиданта Вингстей-Г – 0,7-2,0 % или стабилизатора ВС-30А – 0,7-2,0 %. Бутадиен-стирольный каучук очищали от микропримесей воды и стабилизатора перекристаллизацией в толуоле.

В работе также был использован полибутадиен марки СКД-Л производства ПАО "Нижнекамскнефтехим". Массовая доля золы составляет не более 0,10 %, массовая доля геля составляет не более 0,02 %, массовая доля 1,2-звеньев в пределах 10-15 %, Массовая доля антиоксиданта Ирганокса 1520 L (или его аналогов) составляет не более 0,10 %. Полибутадиен очищали от микропримесей воды и антиоксиданта перекристаллизацией в толуоле.

Хлористый метилен (Fluka) с содержанием основного компонента более 99,99 мас. % использовали без дополнительной очистки.

Вторичный хлористый метилен (РЕАХИМ) с содержанием основного компонента 85,0 мас. % перед проведением опытов перегоняли с дефлегматором.

Толуол (Fluka), циклогексан, циклогексанон, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, диметилформамид, этанол, изопропиловый спирт, хлороформ использовали без дополнительной очистки.

Дифенилкарбазид ($C_{13}H_{14}N_4O$) использовали без дополнительной очистки.

Кислород производства ООО «ПРОМКРИОГЕН» использовали без дополнительной очистки.

30% раствор перекиси водорода использовали без дополнительной очистки.

2.2 Бромирование каучука и определение подходящего растворителя

Процесс бромирования каучука проводили в трехгорлой колбе на 100 мл, снабженной механической мешалкой и капельной воронкой. В процессе бромирования каучук растворяли в одном из растворителей, реакционную массу охлаждали с помощью ледяной бани и защищали от попадания ультрафиолетовых лучей при помощи светонепроницаемой ткани. Раствор брома в соответствующем растворителе медленно прикапывали при тщательном перемешивании. Перемешивали в течение часа. Полученный полимер выделяли осаждением в изопропиловом спирте, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянного веса. Для протекания реакции с высокой скоростью и хорошими выходами подбирали оптимальный растворитель. Наиболее подходящий растворитель определили по степени конверсии брома – количество непрореагировавшего брома определяли йодометрическим титрованием.

2.3 Хлорирование каучука

Процесс хлорирования каучука проводили в трехгорлой колбе на 100 мл, снабженной механической мешалкой и капельной воронкой. В процессе бромирования каучук растворяли в хлористом метиле, реакционную массу охлаждали с помощью ледяной бани и защищали от попадания ультрафиолетовых лучей при помощи светонепроницаемой ткани. К охлажденному раствору полимера приливали технический гипохлорит

натрия и после перемешивания в течение 10 минут медленно прикапывали концентрированную соляную кислоту при тщательном перемешивании. Перемешивали в течение часа. Полученный полимер выделяли осаждением в изопропиловом спирте, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянного веса.

2.4 Дегидрогалогенирование галогенированного каучука

2.4.1 Проведение реакции со спиртовым раствором гидроксида калия

Процесс дегидрогалогенирования проводили в трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой. Галогенированный каучук растворяли в хлористом метиле и диметилформамиде. К раствору полимера приливали раствор гидроксида калия и перемешивали при нагревании до кипения и без нагревания. Полученный полимер выделяли осаждением в изопропиловом спирте, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянного веса.

2.4.2 Проведение реакции с триэтиламином

Процесс дегидрогалогенирования проводили в трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой. Галогенированный каучук растворяли в хлористом метиле. К раствору полимера приливали триэтиламин и перемешивали при нагревании до кипения и без нагревания. Полученный полимер выделяли осаждением в изопропиловом спирте, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянного веса.

2.5 Проверка пламегасительной способности полученных полимеров

Приготовили раствор полимера в хлористом метиле. После чего полученным раствором полимера частично пропитывали фильтровальную бумагу или вату, давали немного подсохнуть. Затем поджигали не пропитанный конец фильтровальной бумаги (ваты).

2.6 Определение массовой доли галогена в каучуке по методу Шёнигера

Взвешенный образец полимера был завернут в фильтровальную бумагу, подцеплен на проволоку. Колбу продували 10 минут кислородом, затем подожженный образец помещался в колбу, и колба резко закрывалась. Встряхивали колбу в течение 10 минут, поглотительный раствор отфильтровывали, приливали 0,3 мл азотной кислоты, 3-4 капли раствора дифенилкарбазида и титровали раствором азотнокислой ртути ($C = 0,01M$) до появления светло-сиреневой окраски.

Содержание галогена $[Г]$ рассчитывали по формуле:

$$[Г] = \frac{(V_1 - V_2) K c * 100}{m} \quad (1)$$

где V_1 и V_2 – объемы 0,01M раствора азотнокислой ртути, потраченные на титрование рабочего и контрольного раствор соответственно, мл;

K – поправочный коэффициент;

c – содержание галогена в каучуке на 1 мл азотнокислой ртути 0,01M;

m – масса образца, мг.

2.7 Рентгенофлуоресцентный анализ полученного полимера

Анализ проводили на спектрометре рентгенофлуоресцентном «Shimadzu EDX-8000». Погрешность прибора – 5%. В качестве эталона с точным содержанием брома был взят 1,2-дибромэтилбензол.

2.8 ИК-анализ синтезируемого полимера

ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в виде пленок, путем помещения полимера между двух листов алюминиевой фольги и сжатия или формирования тонкой пленки на чаше Петри или часовом стекле с толщиной 0,01-0,05 мм. Анализ проводился в соответствии с ГОСТ Р 57939-2017 и ГОСТ Р 57941-2017 по следующей методике:

1. Ознакомились с инструкцией по эксплуатации прибора ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201.
2. Проверили подключение прибора к сети напряжения и персональному компьютеру.
3. Включили электрическое питание путём нажатия на сетевой выключатель.
4. Прогрели ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201 во включенном состоянии в течение 30 минут.
5. Включили персональный компьютер.
6. Запустили программу Aspec/Fspec, которая расположена на рабочем столе персонального компьютера
7. На панели «Измерения» выбрали режим измерений «Пропускание» и задали значения спектрального разрешения, спектрального диапазона, число сканов, спектр сравнения и число измерений.
8. Нажали кнопку «Пуск» для запуска процесса снятия инфракрасного спектра.
9. При выведении запроса «Установите образец сравнения» в качестве образца сравнения была загружена чистая кювета, заранее промытая этиловым спиртом и бумажными фильтрами.

10. При выведении запроса «Установите измеряемый образец» загрузили пленку полимера и нажали «ОК».

11. По завершении сохранили инфракрасный спектр в формате PDF на персональный компьютер и выключили питание прибора и ПК.

Выводы по экспериментальной части

Таким образом, описанные в данном разделе методики по очистке реагентов, приготовлению растворов, подбору оптимального растворителя, а также по проведению реакций хлорирования и бромирования бутадиен- α -метилстирольного каучука марки БСК-1502 и полибутадиена марки СКД-Л позволили эффективно синтезировать соответственно хлорированные и бромированные полимеры. Их пламегасительная способность подтверждена экспериментально при помощи поджигания. Строение доказано методом ИК-спектроскопии. Массовые доли хлора и брома подтверждены методом Шённигера и методом рентгенофлуоресцентного анализа соответственно. Также проведены дополнительные эксперименты по дегидрохлорированию и дегидробромированию полученных полимеров с целью выявления новых свойств. Результаты проведенных экспериментов подробно описаны в следующем разделе диссертации.

3 Результаты и их обсуждения

3.1 Бромирование

В качестве бромлирующего агента был выбран свободный бром. Реакции бромирования протекали по схемам, указанным на рисунке 43.

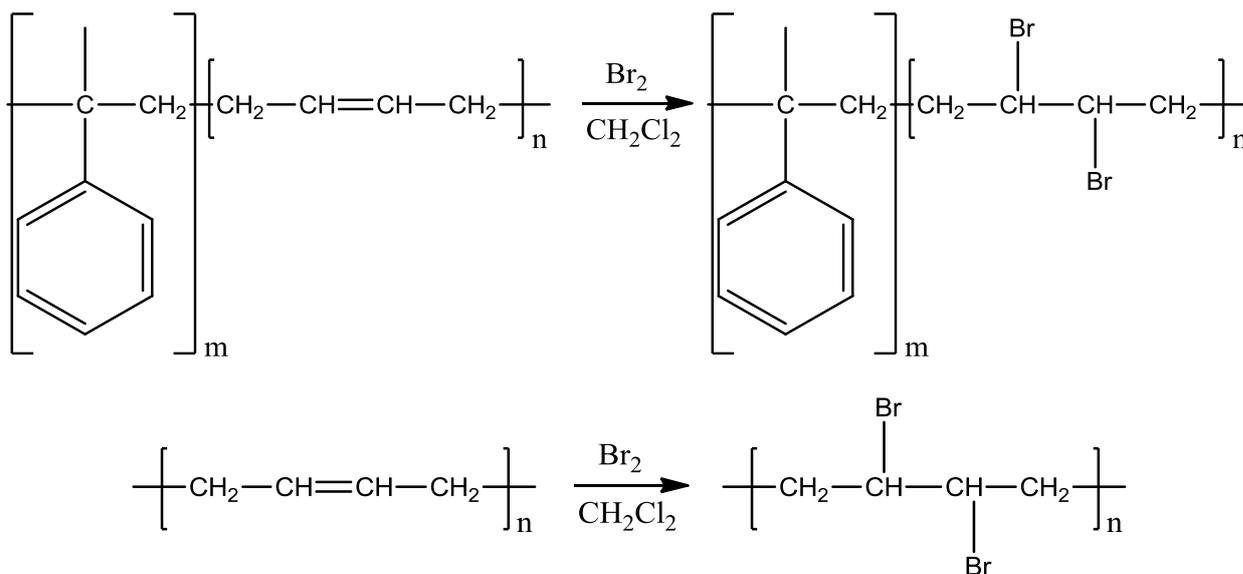


Рисунок 43. Реакции бромирования полимеров

На первом этапе работы осуществляли подбор растворителя для реакции бромирования и хлорирования. Загрузки полимера, брома и растворителя представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Загрузки полимера, брома и растворителя для бромирования

Масса полимера, г	Масса брома, г	Растворитель	Масса растворителя, г
2.0	4.6	CCl ₄	92.1
1.0	2.3	CCl ₄	110.0
1.0	2.3	CHCl ₃	110.0
1.0	2.3	CHCl ₃	110.0
1.0	2.3	CH ₂ Cl ₂	110.0
1.0	2.3	CH ₂ Cl ₂	110.0
1.0	2.3	Хлорбензол	110.0
1.0	2.3	Хлорбензол	57.0
1.0	2.3	CH ₂ Cl ₂	54.0

Для каждого опыта было установлено количество непрореагировавшего брома, а также степень превращения. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Подбор оптимального растворителя

Использованный растворитель	Количество непрореагировавшего Br ₂ , %	Степень превращения, %
CCl ₄	30,28	69,72
CHCl ₃	0,53	99,47
CHCl ₃	3,19	96,81
CH ₂ Cl ₂	0,26	99,74
CH ₂ Cl ₂	1,3	98,7
Бензол	49,29	50,71
Хлорбензол	12,86	87,14

В ходе анализа полученных результатов было установлено, что наибольшая степень превращения достигается при проведении реакции в хлористом метиле, поэтому было решено проводить процесс

галогенирования именно в этом растворителе. Эксперимент проводили только для реакций бромирования, но, по нашему мнению, те же закономерности действуют и для реакций хлорирования.

Процесс бромирования проводили как при положительных, так и при отрицательных температурах. По литературным данным известно, что с ростом температуры увеличивается вероятность протекания процесса бромирования по радикальному механизму, но такая реакция является нежелательной, поэтому процесс решили проводить при 0 °С. Схема протекания радикального бромирования по одинарным углерод-углеродным связям представлена на рисунке 44.

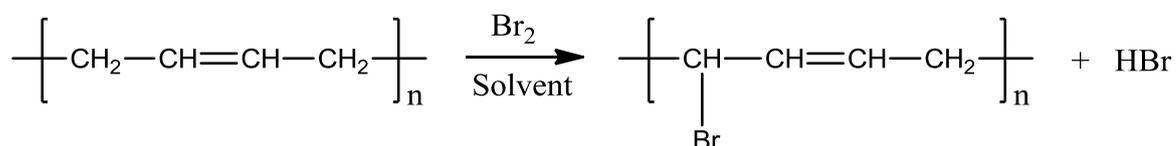


Рисунок 44 – Реакция радикального бромирования

Бромирование вели при перемешивании в течение различных промежутков времени (15 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа). За 1 час реакции раствор брома полностью обесцвечивался, что свидетельствует о протекании реакции.

Таким образом, оптимальными условиями реакции являются: температура 0 °С, время реакции 1 час, растворитель – хлористый метилен. Полученный полимер выделяли осаждением в изопропиловый спирт. Сушили в сушильном шкафу при температуре 50-60 °С.

Методы бромирования, в которых используется элементарный бром, потенциально имеют несколько неоспоримых преимуществ. Это в основном связано с отсутствием побочных продуктов, которые образуются в других процессах. Например, трибромиды аммония образуют солевые побочные продукты, которые необходимо отделить от целевого продукта.

Бромирующие агенты, такие как 1,2-дибромэтан, также образуют ряд побочных продуктов, которые также необходимо отделять от галогенированного полимера и утилизировать. Элементарный бром не создает таких побочных продуктов, что упрощает процесс отмывки и выделения синтезированных бромированных полимеров.

3.2 Хлорирование

В качестве хлорирующего агента использовали хлор, полученный в ходе следующих реакций:



Первая реакция проводилась в отдельной колбе, из которой затем получаемый хлор выкачивали и барботировали в колбу с раствором полимера. Было установлено, что по первой реакции образуется незначительное количество хлора, так как реакция хлорирования протекала либо довольно плохо, либо не протекала совсем. По этой причине для получения хлора была использована вторая реакция.

Вторая реакция получения хлора протекала в одной колбе с раствором полимера. Хлор образовывался в водной фазе, а полимер находился в органической. При тщательном перемешивании хлор переходил из водной фазы в органическую, где и протекал процесс хлорирования. Визуально можно было установить переход хлора из одной фазы в другую: при образовании хлора в ходе реакции гипохлорита натрия и соляной кислоты водная фаза желтела, при переходе хлора в органическую фазу водная фаза становилась прозрачной, а органическая из прозрачной становилась мутно-белой – признак протекания реакции хлорирования. Условия реакции были такими же, как в процессе бромирования. Полученный полимер выделяли осаждением в изопропиловый спирт. Сушили в сушильном шкафу при температуре 50-60 °С. Схемы реакции представлены на рисунке 45.

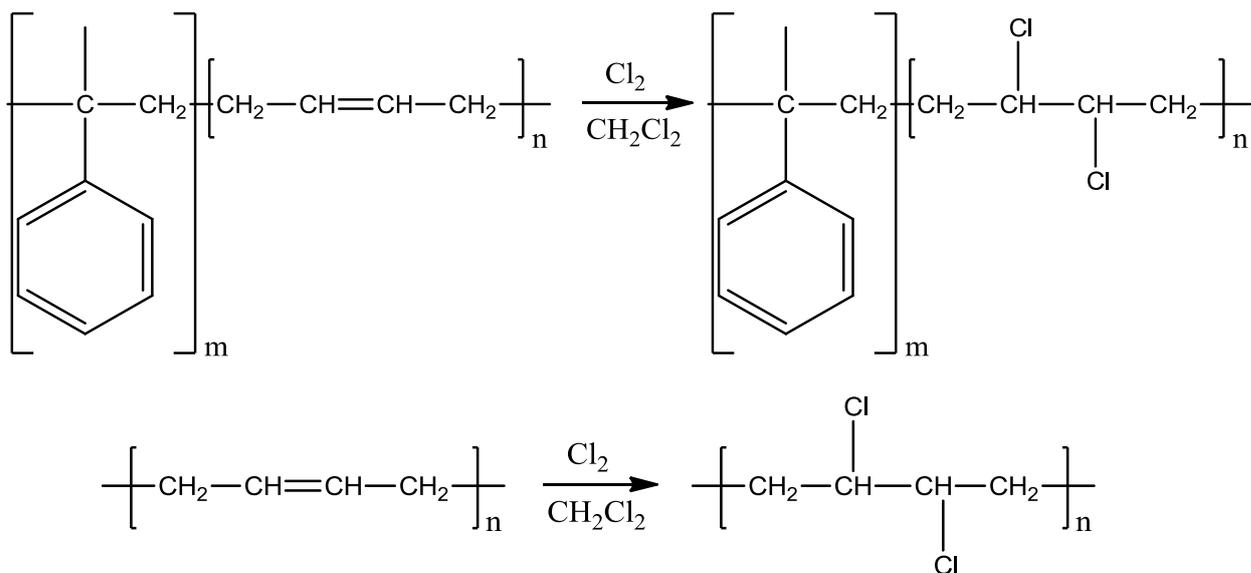


Рисунок 45 – Реакции хлорирования

3.3 Установление структуры полученного полимера по данным ИК-спектра.

На рисунке 46 в ИК-спектре исходного сополимера наблюдаются полосы поглощения 1666 см^{-1} (дизамещенный транс-алкен), 1444 см^{-1} (ароматическая $\text{C}=\text{C}$ связь), 698 см^{-1} (монозамещенный бензол). Данные характеристические полосы указывают на наличие двойной связи в бутadiеновом фрагменте сополимера и стирольную группировку.

На рисунке 47 в ИК-спектре бромированного образца наблюдаются полосы поглощения 547 см^{-1} (связь $\text{C}-\text{Br}$), 702 и 736 см^{-1} (монозамещенный бензол), отсутствуют полосы $1675\text{-}1665 \text{ см}^{-1}$ (дизамещенный транс-алкен). Это указывает на отсутствие ненасыщенности данного соединения вследствие присоединения брома по двойным связям и высокую селективность процесса вследствие отсутствия реакции электрофильного ароматического замещения водорода на бром в бензольном кольце α -метилстирольных звеньев.

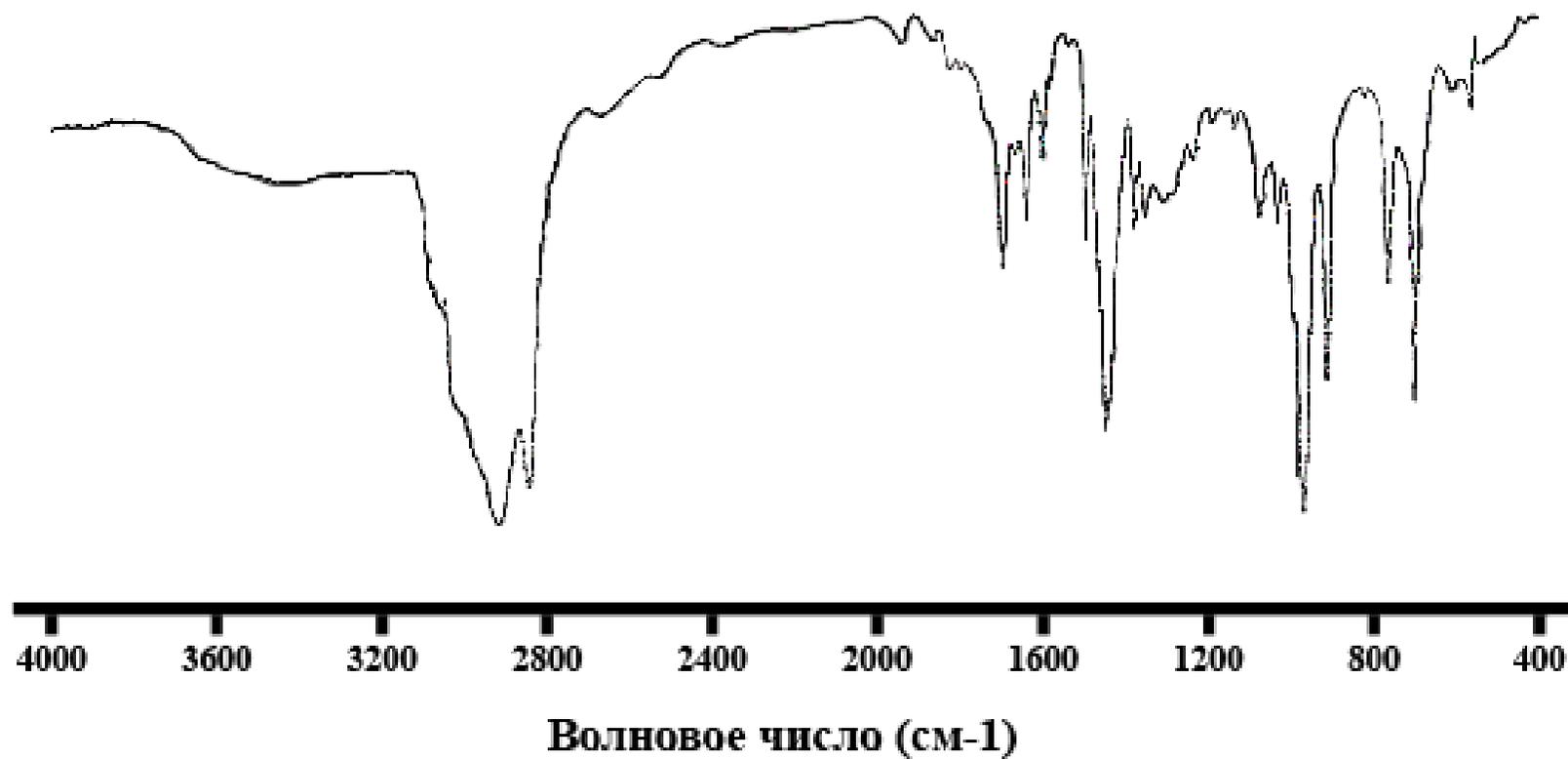


Рисунок 46 – ИК-спектр исходного бутадиен- α -метилстирольного каучука марки БСК-1502.

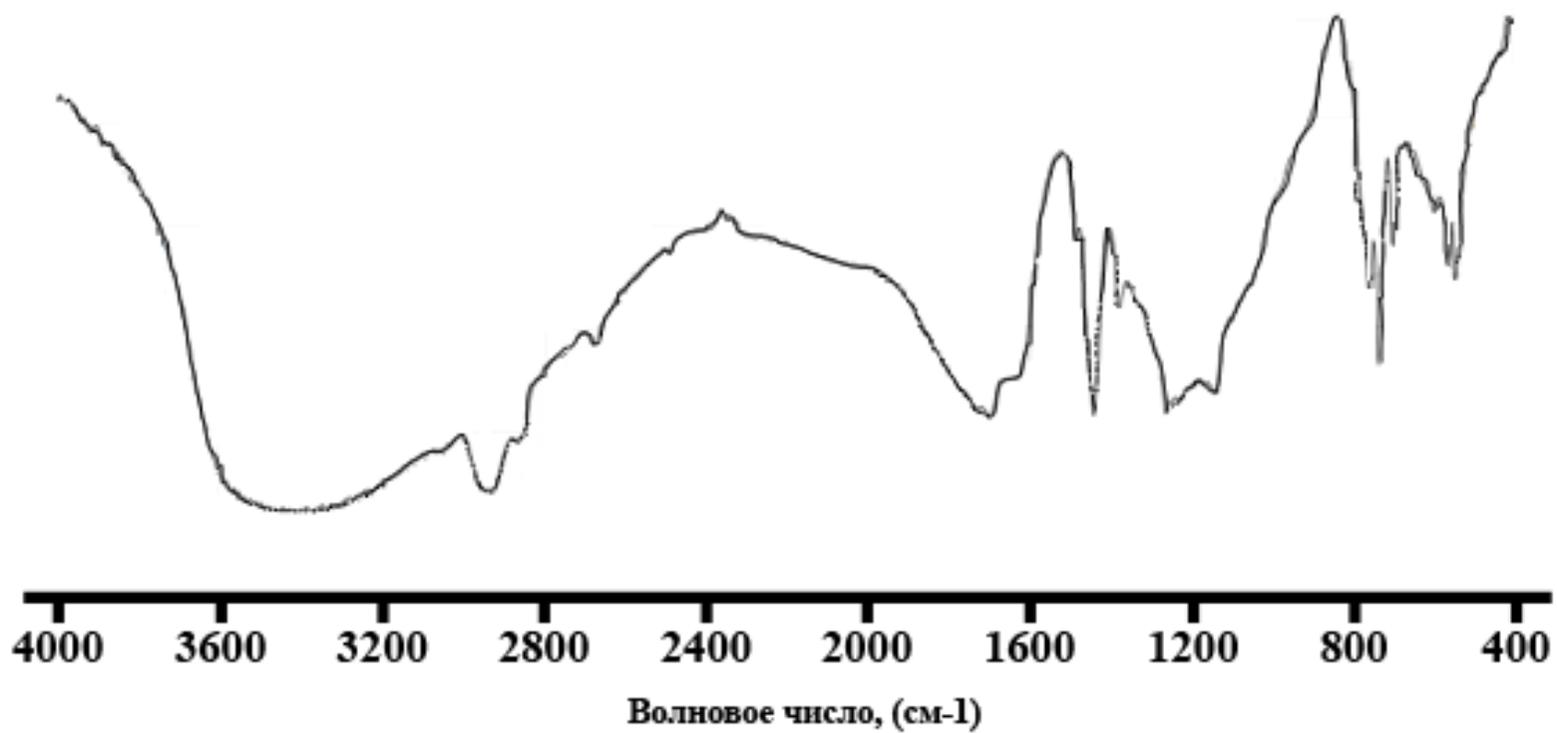


Рисунок 47 – ИК-спектр бромированного бутадиен- α -метилстирольного каучука марки БСК-1502.

3.4 Рентгенофлуоресцентный анализ

Анализ бромированного полибутадиена показал, что содержание брома в анализируемом образце равно (79 ± 5) %. Теоретическое содержание брома в образце составляет 74,7%, что попадает в полученный диапазон.

3.5 Результаты определение массовой доли галогена в каучуке по методу Шёнигера

Суть метода заключается в сжигании навески образца в токе кислорода. Продукты горения поглощаются раствором перекиси. В данных условиях все образующиеся хлорсодержащие продукты сгорания (Cl_2 , HCl , HClO) переходят в хлорид-ионы, которые затем определяют меркурометрическим титрованием. Титрование осуществляется за счет связывания хлорид-ионов ионами ртути. Наличие избытка ионов ртути (II) в контрольной точке титрования определяют по цветной реакции с индикатором (дифенилкарбазоном). Индикатор имеет желтую окраску, которая в ходе взаимодействия с ионами ртути меняется на розовую.

В нашем эксперименте на титрование поглотительного раствора ушло 82,3 мл раствора азотнокислой ртути, в ходе расчетов была вычислена массовая доля хлора в синтезированном образце полимера. Пример расчета приведен ниже.

Образец: дихлорпроизводное полибутадиена.

$V_1 = 82,3$ мл; $V_2 = 0$ мл; $K = 1$; $c = 0,7091$ мг; $m = 105$ мг.

$[Г] = 55,58$ %.

Погрешность метода не указана.

Теоретическая массовая доля в полностью прохлорированном полибутадиене: 56,8%.

К минусам данного метода можно отнести попутное сгорание вместе с полимером дорогостоящей палладиевой проволоки, которая была в

единственном экземпляре, вследствие чего не удалось провести серию опытов по данному методу.

3.6 Дегидрогалогенирование

Реакцию проводили в различных растворителях: хлористом метиле, хлорбензоле, диметилформамиде. В качестве оснований использовали водный раствор гидроксида калия, спиртовой раствор гидроксида калия, триэтиламин, триэтиленгликоль. Схемы реакций показаны на рисунке 48.

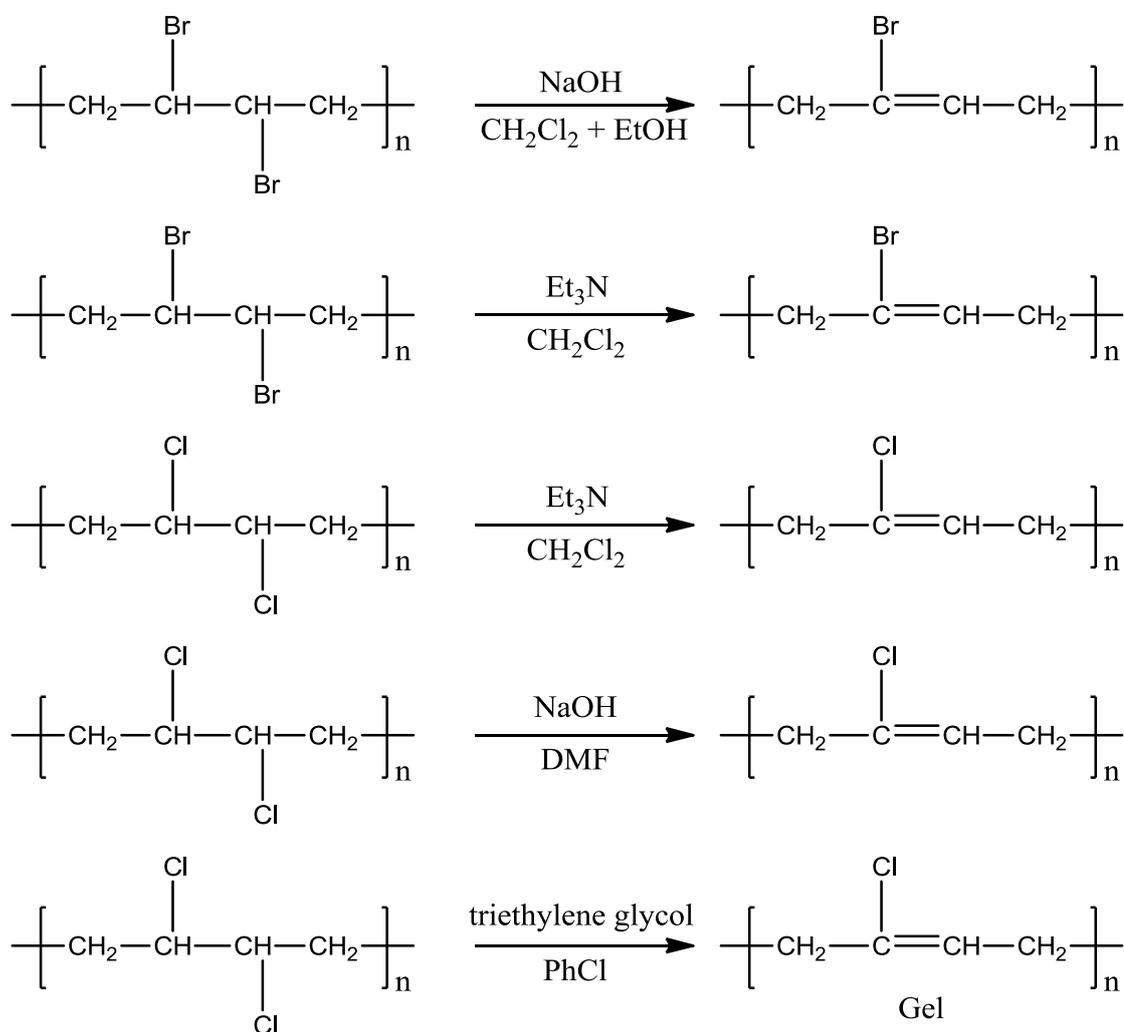


Рисунок 48 - Реакции дегидрогалогенирования в присутствии различных оснований в средах различных растворителей.

Наилучшим основанием при использовании в качестве растворителя хлористого метилена показал себя триэтиламин. При использовании триэтиленгликоля в хлорбензоле полимер сшился с образованием нерастворимой фракции. При использовании спиртового раствора гидроксида калия в диметилформаиде раствор и в дальнейшем сам полимер окрасились в черный цвет, что говорит о том, что в ходе реакции образовалась сопряженная система двойных связей – полиацетилен, который окрашен в черный цвет. На данном этапе исследования данных о структуре синтезированных полимеров нет.

О выходах данных реакций невозможно судить, так как во многих итерациях выход превышал 100%. По нашему мнению, в полимере оставался побочный продукт реакции дегидрогалогенирования (галогенид натрия или триэтиламмония), который даже после тщательной отмывки не отделялся от синтезированного полимера, именно по этой причине значения выходов были завышены.

3.7 Установление пламегасительной способности синтезированных полимеров

При поджигании фильтровальной бумаги, полностью пропитанной раствором синтезированного полимера, бумага не горит. При длительном воздействии пламени бумага начинает медленно тлеть. При поджигании частично пропитанной фильтровальной бумаги с непропитанного конца огонь, дойдя до пропитанной части, затухает.

3.8 Разработка технологической схемы

По результатам проделанной экспериментальной работы разработана принципиальная технологическая схема производства хлорированных бутадиеновых каучуков, которая представлена на рисунке 49.

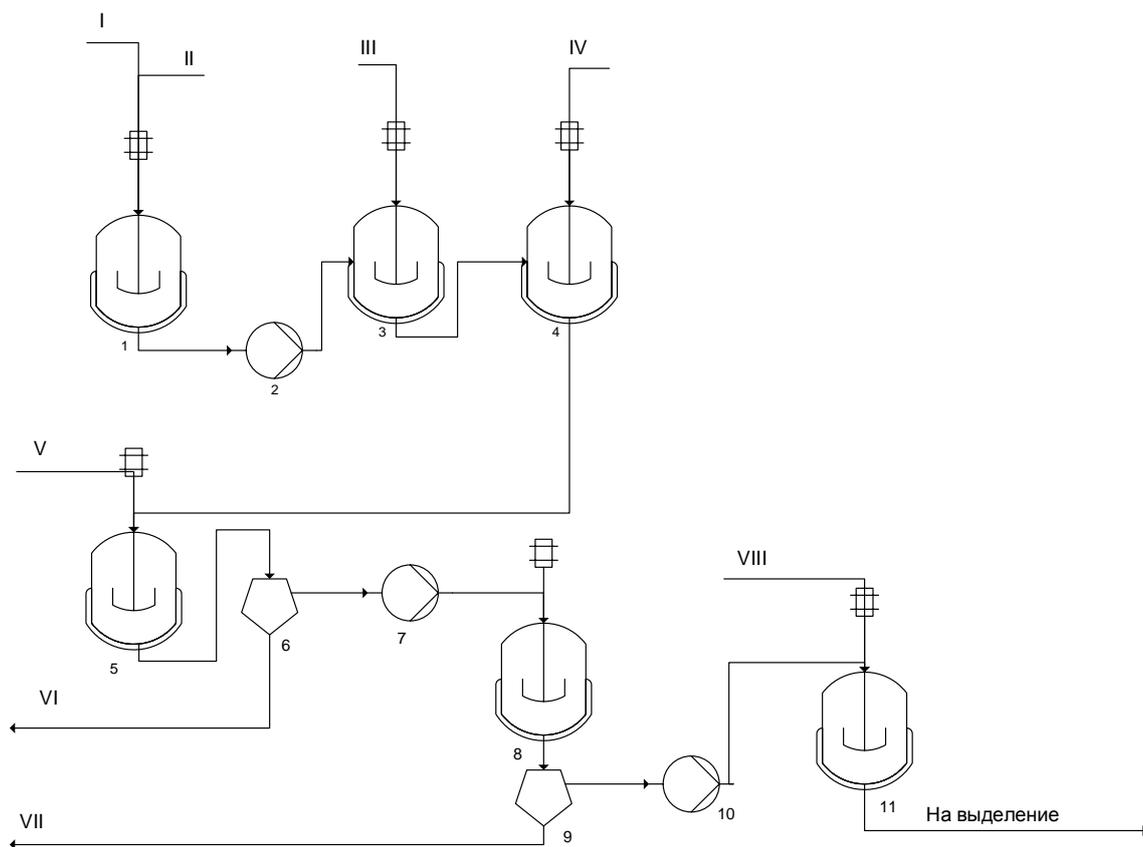


Рисунок 49 – Принципиальная технологическая схема хлорирования бутадиеновых каучуков.

Аппараты, представленные на схеме: 1 – аппарат приготовления раствора каучука; 2, 7, 10 – насосы; 3, 4 – реакторы хлорирования; 5 – нейтрализатор; 8 – промыватель; 6, 9 – жидкостные сепараторы; 11 – реактор стабилизации.

Потоки, представленные на схеме: I – каучук; II – растворитель; III – раствор гипохлорита натрия; IV – раствор соляной кислоты; V – раствор сульфита натрия; VI – водный раствор после нейтрализации; VII – водный раствор после промывки; VIII – раствор стабилизатора.

3.8.1 Описание технологической схемы

Каучук (бутадиеновый полимер или сополимер бутадиена со стиролом) растворяют в хлористом метиле в реакторе 1. Полученный вязкий раствор насосом 2 подается в реактор 3, где его смешивают с раствором гипохлорита

натрия. Данная эмульсия подаётся в реактор хлорирования 4, в который поставляется раствор соляной кислоты, где и происходит реакция хлорирования. Эмульсия затем подается в реактор-нейтрализатор 5, в который подают раствор сульфита натрия. Нейтрализованный раствор подаётся в жидкостный сепаратор 6, где происходит разделение водного и органического слоев. Нижний водный слой отделяется, а органический слой насосом 7 отправляется на промывку водой в реактор-промыватель 8. Полученная эмульсия подается в жидкостный сепаратор 9, где нижний водный слой так же отделяется, а верхний органический насосом 10 откачивается в реактор стабилизации, в который также подаётся раствор стабилизатора. Полученный раствор хлорированного полимера затем отправляется на выделение.

3.9. Расчет материального баланса

Для разработки технологической схемы производства хлорированного полибутадиена примем следующие решения:

1. Для получения хлора необходимо использовать 5% водный раствор гипохлорита натрия.
2. Для получения хлора необходимо использовать 36% концентрированную соляную кислоту.
3. Примем, что выход хлорированного полибутадиена равен 100%.
4. Примем, что конверсия хлора равна 100%.
5. Расчет материального баланса ведем на условную производительность 1000 кг/ч.

Материальный баланс процесса хлорирования полибутадиена представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс процесса хлорирования полибутадиена.

Компонент	Приход, кг	Расход, кг
Полибутадиен	1000,00	0
Раствор 5% NaClO:	27565,00	0
Чистый NaClO	1378,25	0
H ₂ O	26186,75	26186,75
Раствор 36% HCl:	3751,40	0
Чистая HCl	1350,50	0
H ₂ O	2400,90	2400,90
NaCl	0	1082,25
Образовавшаяся H ₂ O	0	333,00
Хлорированный полибутадиен	0	2312,5
Итого:	32316,4	32316,4

Заключение

По полученным результатам можно сделать следующие выводы:

1. Проведены реакции бромирования и хлорирования с получением дигалогенпроизводных бутадиен- α -метилстирольного каучука марки БСК-1502 и полибутадиена марки СКД-Л.

2. Было использовано большое число растворителей с целью подбора оптимального растворителя для реакций бромирования и хлорирования бутадиен- α -метилстирольного каучука марки БСК-1502 и полибутадиена марки СКД-Л. Данный растворитель также может быть использован для галогенирования и других полимеров.

3. Строение бромированных полимеров доказано по данным ИК-спектра. На ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения 547 см^{-1} , которые принадлежат связи C-Br, а также отсутствуют полосы $1675\text{-}1665\text{ см}^{-1}$, которые характеризуют двойную связь дизамещенного транс-алкена.

4. Процентное содержание галогена в полимере было установлено на основании двух методов анализа: рентгенофлуоресцентного и анализа по методу Шенигера.

5. Проведены реакции дегидробромирования и дегидрохлорирования полученных дигалогенпроизводных бутадиен- α -метилстирольного каучука марки БСК-1502 и полибутадиена с использованием различных растворителей и оснований.

6. Предложено использовать полученные галогенированные полимеры в качестве пламегасящих добавок. Их пламегасительная способность доказана на основании ряда экспериментов, где растворами галогенированных полимеров пропитывались легковоспламеняемые материалы. После пропитки материалы теряли свою легковоспламеняемость.

7. Разработана принципиальная технологическая схема хлорирования бутадиеновых каучуков.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Лисник Г. Э., Орлов Ю. Н. Получение бромсодержащих полимеров на основе бутадиен-стирольного каучука // Инновации и "зеленые" технологии. – 2019. – С. 105-108.
2. King B. A., Worku A., Stobby W. G., Wilson K. // Pat. 2483088 Canada. 2008. // Режим доступа: [http://www. espacenet.com](http://www.espacenet.com).
3. Кинг Б. А., Стобби У. Дж., Мюррей Д. Д., Уорку А., Бойлих И. // Пат. 2414479 Россия. 2008. // Режим доступа: <http://www. espacenet.com>.
4. URL:https://web.archive.org/web/20090318120401/http://echa.europa.eu/chem_data/candidate_list_table_en.asp (дата обращения : 15.02.2019).
5. Priebe E., Willersinn H., Naarmann H., Kastning E.// Pat. 1506872 France. 1967. // Режим доступа: <http://www. espacenet.com>.
6. Dall' Asata G., Meneghini P., Gennaro U. Die Makromolekulare Chemie, – 1972. – Т. 154. – №. 1. – С. 279-290.
7. Avramoff M., Weiss J., Schächter O. The Journal of Organic Chemistry. – 1963. – Т. 28. – №. 11. – С. 3256-3258.
8. Collado I. G., Galan R. H., Massanet G. M., Alonso M.S. Tetrahedron, 1994.
9. Buckles R. E., Popov A. L., Zelezny W. F., Smith R. J. J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Т. 73. – №. 10. – С. 4525-4528.
10. Buzdugan E., Ghioca P., Badea E. Bromination of some styrene-diene block copolymers // European polymer journal. – 1997. – V. 33. – №. 10-12. – P. 1713-1716.
11. Camino G., Guaita M., Priola A. Study of flame retardance in brominated liquid polybutadienes // Polymer degradation and stability. – 1985. – V. 12. – №. 3. – P. 241-247.
12. Khoee S., Sorkhi M. Microstructure analysis of brominated styrene-butadiene rubber // Polymer Engineering & Science. – 2007. – V. 47. – №. 2. – P. 87-94.

13. Beach M. W., Hull J. W., King B. A. Development of a new class of brominated polymeric flame retardants based on copolymers of styrene and polybutadiene // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – V. 135. – С. 99-110.
14. Murray D. J., Gorman D. B., Hull J. W. // Pat. 8114943 USA. 2012. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
15. Wang Y., Jiang H., Ni J. Study on the effect of PolyFR and its FR system on the flame retardancy and foaming behavior of polystyrene // *RSC advances*. – 2019. – V. 9. – №. 1. – С. 192-205.
16. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия в 4-х частях, Изд.: «БИНОМ. Лаборатория знаний», М., 2004. – 340 с.
17. Tedder J. M., Walton J. C. Directive effects in gas-phase radical addition reactions // *Advances in Physical Organic Chemistry*. – 1978. – Т. 16. – С. 51-86.
18. Criquet J. Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts—Electrophilic aromatic substitution and oxidation // *Water research*. – 2015. – Т. 85. – С. 476-486.
19. Canterino P. J. Chlorination of Emulsion-Polymerized Polybutadiene Rubber // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1957. – Т. 49. – №. 4. – С. 712-71
20. Bailey F. E., Henry J. P., Lundberg R. D. // *Polym. Sei., Polym. Lett. Edn.* – 1964. – №. 2. – С. 447.
21. Murayama N., Amagi Y. On head- to- head poly (vinyl chloride) and poly (vinylidene chloride) // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. – 1966. – Т. 4. – №. 2. – С. 119-125.
22. Takeda M., Endō R., Matsuura Y. Solution properties of chlorinated stereoregular polybutadienes // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1968. – Т. 23. – №. 2. – С. 487-498.
23. Drefahl G., Hörhold H. H., Hesse E. Umwandlung von cis- und trans- 1, 4- polybutadien in polymere mit konjugierten doppelbindungssystemen // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1967. – Т. 16. – №. 2. – С. 965-970.

24. Hörhold, V. H. H., Kühmstedt, R., Hindersin, P., Modelle und modellreaktionen für die halogenierung von cis- und trans- 1.4- polybutadien. Ein beitrug zur stereochemie der „kopf-kopf-polyvinylhalogenide“ // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1969. – T. 122. – №. 1. – С. 145-167.

25. Dall'Asta G., Meneghini P., Gennaro U. The addition halogenation of polyalkenamers. I. Synthesis and properties of the homologous series of poly (1.2- dihaloalkamer) s // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1972. – T. 154. – №. 1. – С. 279-290.

26. Dall'Asta G., Meneghini P., Gennaro U. The addition halogenation of polyalkenamers. II. Studies concerning chain mechanism of chlorine addition to polyalkenamer double bonds // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1972. – T. 154. – №. 1. – С. 291-302.

27. Pastor-Blas M. M., Ferrándiz-Gómez T. P., Martín-Martínez J. M. Chlorination of vulcanized styrene-butadiene rubber using solutions of trichloroisocyanuric acid in different solvents / M. M. Pastor-Blas, T. P. Ferrándiz-Gómez, J. M. Martín-Martínez // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2000. – V. 14. – №. 4. – P. 561-581.

28. Патент № 2581927 США, МПК С 08С 19/14. Chlorination of butadiene polymers and copolymers / Briant R. С. 1952. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

29. Абдуллин М. И., Глазырин А. Б., Асфандияров Р. Н. [и др.] Хлорсодержащие полимеры на основе низкомолекулярного 1, 2-полибутадиена //Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2009. – Т. 51. – №. 8. – С. 1567-1572.

30. Tyczkowski J. Modification of styrene-butadiene rubber surfaces by plasma chlorination / J. Tyczkowski, I. Krawczyk, B. Woźniak // Surface and coatings technology. – 2003. – V. 174. – P. 849-853.

31. Горячева А. А. Кинетические закономерности модифицирования олиго- и полибутадиенов методами хлорирования и окислительного

структурирования / А. А. Горячева; Тульский государственный университет. – Тула, 2004. – 136 с.

32. Kawaguchi H., Sumida Y., Muggee J [и др.] Head-to-head polymers: 19. Chlorination of cis-1, 4-polybutadiene // *Polymer*. – 1982. – V. 23. – №. 12. – С. 1805-1814.

33. Патент № 4405759 США, МПК С 08С 19/14. Process for halogenation of butadiene polymer in the presence of aluminum-containing material / Asvinkumar N. 1982. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

34. Yuzheng X., Yukuan T., Shuhian S. [и др.] Chlorination of cis-1, 4-polybutadiene rubber and control of chlorine content [J] // *Synthetic Rubber Industry*. – 2005. – Т. 6.

35. Cataldo F. Liquid chlorine as chlorinating agent for preparation of chlorinated natural and synthetic rubbers / F. Cataldo // *Journal of applied polymer science*. – 1995. – Т. 58. – №. 11. – С. 2063-2065.

36. Yuzheng X. Fundamental performance of chlorinated-esterified cis-1, 4-polybutadiene rubber [J] / X. Yuzheng // *China Synthetic Rubber Industry*. – 2008. – Т. 2.

37. Solution properties of chlorinated stereoregular polybutadienes / M. Takeda, R. Endō, Y. Matsuura // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – New York : Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1968. – V. 23. – №. 2. – С. 487-498.

38. Патент № 3392169 США, МПК С 08С 19/14. Gel-free halogenated polybutadiene rubber-resins/ Heinz U. 1964. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

39. Патент № 4075289 США, МПК С 08С 19/14. Chlorinated, hydrogenated polybutadiene impact modifiers for PVC / Falk J. K. 1976. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.

40. Okutani M., Mori Y. Tetrabutylammonium fluoride-induced dehydrobromination of vinyl bromides to terminal acetylenes // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Т. 48. – №. 39. – С. 6856-6859.

41. Wolkoff P. Dehydrobromination of secondary and tertiary alkyl and cycloalkyl bromides with 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene. Synthetic applications // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1982. – Т. 47. – №. 10. – С. 1944-1948.

42. Chelucci G., Capitta F., Baldino S. Synthesis of internal alkynes via one-pot palladium-catalyzed and dehydrobromination reactions of 1, 1-dibromo-1-alkenes // *Tetrahedron*. – 2008. – Т. 64. – №. 44. – С. 10250-10257.

43. Shin S. M., Yoshioka T., Okuwaki A. Dehydrochlorination behavior of rigid PVC pellet in NaOH solutions at elevated temperature // *Polymer degradation and Stability*. – 1998. – Т. 61. – №. 2. – С. 349-353.

44. Vointseva I. I., Gilman L. M., Kudryavtseva Y. P. [и др.] Chemical dehydrochlorination of polytrichlorobutadienes—A new route to carbynes // *European polymer journal*. – 1996. – V. 32. – №. 1. – P. 61-68.

45. Патент № 255 739 Германия, МПК С 08С 19/14. Verfahren zur dehydrochlorierung von polyvinylchloride / Juergen B. 1986. Режим доступа: <http://www.espacenet.com>

46. Evsyukov S. E., Kudryavtsev Y. P., Korshak Y. V. [и др.] Chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers // *Russian Chemical Reviews*. – 1991. – Т. 60. – №. 4. – С. 373.